

THESIS

MUNICH

1966

ANIONAKTIVE
WASCHMITTEL-GRUNDSUBSTANZEN
UND ALKALIRESISTENZTEST
NACH BURCKHARDT

Anton Heber

LANE MEDICAL LIBRARY
STANFORD UNIVERSITY
300 PASTEUR DRIVE
PALO ALTO, CALIF.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ANIONAKTIVE WASCHMITTEL-
GRUNDSUBSTANZEN UND
ALKALIRESISTENZTEST NACH
BURCKHARDT

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde in der Zahnheilkunde
verfaßt und
einer Hohen Medizinischen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von
Anton Heber
aus Landsberg

München 1966

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
der Universität München

Berichterstatter:	Professor Dr. Dr. S. BORELLI
Mitberichterstatter:	Professor Dr. C. G. SCHIRREN
Dekan:	Professor Dr. R. ZENKER

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Juni 1966

DISPOSITION

Untersuchung der Hautreizwirkung einiger heute gebräuchlicher Waschmittel-Aufbaustoffe mittels des BURCKHARDT'schen Alkaliresistenztests.

A) LITERARISCHER TEIL:

- I) Wirkungen der Tenside auf die menschliche Haut
- II) Bisherige Arbeiten auf dem Gebiet der Waschmittel-Testung
 - 1) Untersuchungen über die Eigenschaften verschiedener Waschrohstoff-Gruppen
 - 2) Untersuchungen über die Eigenschaftsänderung in homologen Tensid-Reihen

B) PRAKTISCHER TEIL:

Differenzierung einiger heute gebräuchlicher anionaktiver Waschmittel-Aufbaustoffe durch den BURCKHARDT'schen Alkaliresistenztest

- 1) Gliederung der Substanzen
- 2) Versuchsbeschreibung
- 3) Ergebnisse
- 4) Diskussion

Eine Übersicht über die Wirkungen der Tenside auf die menschliche Haut zeigt eine Vielfalt von Wechselbeziehungen.

Viel diskutiert wurde die Frage, in welchem Grad und in welcher Richtung sich die Wasserstoff-Ionenkonzentration der Haut nach Waschmitteleinwirkung ändert. Untersuchungen von JACOBI (1951)⁺ zeigten, daß sich der Haut-pH-Wert nach Waschung mit Wasser, 65%iger Kernseife und Toilettenseifen zwar in jedem Fall erhöht, jedoch nie über den Neutralpunkt hinausgeht. Der pH-Wert vor und nach der Waschung liegt bei 5,70 bis 6,62 bzw. 6,06 bis 6,85. Die durch die Waschmittel eingetretene Alkalisierung ist jedenfalls nicht größer als bei Waschungen mit Wasser allein, was auf einem Herauslösen und Fortspülen saurer Imprägnierungsprodukte beruht, bevor es noch zu bedeutungsvolleren Pufferungs- und Neutralisationsreaktionen mit den Waschmitteln kommen kann (JACOBI, 1951). Aus dem gleichen Grund erhöhen nach RUF (1956)⁺⁺ neutral oder sogar schwach sauer eingestellte synthetische Waschmittel die Haut-pH-Werte, wenn auch weniger stark als die alkalischen Seifen, wobei jedoch der normale saure pH-Wert der Haut nach Syndet-Anwendung früher wieder erreicht wird als nach Seifenwaschung (RUF, 1956). Das mit jeder Waschung verbundene Herauslösen und Fortspülen wasserlöslicher Imprägnierstoffe bewirkt, wie die Experimente JACOBI (1951)⁺⁺⁺ beweisen, daß eine erneute Waschmittelbelastung, wie sie bei oftmaligem gründlichen Waschen gegeben ist, auf eine an puffernden und neutralisierenden Substanzen verarmte Haut trifft. Durch den teilweisen Verlust dieser Schutzstoffe, die nur langsam wieder ersetzt werden, tritt eine Verschiebung der Neutralisationsfähigkeit für Säure bzw. Lauge im Sinne einer Verlangsamung ein, wenngleich das Pufferungsvermögen, das nun fast ausschließlich auf dem Hauteiweiß beruht, nicht aufgehoben ist (JACOBI, 1951). Auch eine Störung der kolloid-chemischen Struktur der Haut ist den Wasch- und Reinigungsmitteln eigen. MEMMESHEIMER (1924)⁺⁺⁺⁺ stellte heraus, daß bei Eiweißkörpern das Minimum an Löslichkeit und Quellung im isoelektrischen Punkt liegt. Da der isoelektrische Punkt des Hornschichtkeratins bei pH 5,5 liegt, würde der vom Autor festgestellte Ionisationszustand der Hautoberfläche - bei über 100 Fällen ein pH-Wert von 5,2 bis 5,8 - die beste

+ JACOBI, O.: Physiologische Reaktion der Haut und ihre Beeinflussung durch Seifen.

Zschr. Hautarzt 2, 111 (1951)

++ RUF, H.: Hautwaschmittel und deren Wirkung.
Zschr.: Parf. u. Kosm. 37, 306 (1956)

+++ JACOBI, O.: Physiologische Reaktion der Haut und ihre Beeinflussung durch Seifen. Zschr. Hautarzt 2, 112 (1951)

++++ MEMMESHEIMER, A.: Die H-Ionenkonzentration der Hautoberfläche.
Zschr. Klin. Wochschr. 3, 2102 (1924)

Schutzfunktion gewährleisten. (MEMMESHEIMER, 1924). SCHIRREN (1953)⁺ fand bei pH-Wertbestimmungen im Bereich des Unterarms und der Hand pH-Werte zwischen 4,99 und 5,39 (SCHIRREN, 1953). Der mittlere pH-Wert in den Untersuchungen von TRONNIER und BUSSIUS (1961)⁺⁺ gemessen an der Unterarmbeugeseite von 800 gesunden Versuchspersonen lag bei pH 5,7 - 5,8 (TRONNIER und BUSSIUS, 1961). Eine Störung des günstigen Ionisationszustandes der Haut wird bereits durch neutrale Lösungen von pH 7, wie Wasser, herbeigeführt. Sie wirken "alkalisch" und fördern die Quellung. Doch auch durch sauer eingestellte Syndets kommt es, wie die Versuche von TRONNIER und BUSSIUS (1960)⁺⁺⁺ zeigten, zu einer, wenn auch kurzdauernden initialen Quellung; ihr folgt aber sehr schnell eine deutliche Austrocknung. Es ergab sich folgendes als Regel: Starke Quellungen gehen im allgemeinen mit einer langsamen, geringe Quellungen mit einer schnellen und starken Austrocknung parallel. Die Autoren warnen davor, eine besonders starke Austrocknung weniger nachteilig zu beurteilen als eine starke Quellung (TRONNIER und BUSSIUS, 1960). Schon eine ganz geringfügige Abweichung vom normalen Quellungszustand verändert, wie JÄGER⁺⁺⁺⁺ betonte, die Haut sowohl in ihren Beziehungen zur Umwelt als auch in ihren eigenen inneren Funktionen verhältnismäßig stark. In eine gequollene Haut dringen Stoffe, mit denen sie in Berührung kommt, viel leichter ein als in eine normale Haut. Die eingedrungenen Stoffe können nun ihrerseits die Quellung der Haut weiterhin vermehren (JÄGER, 1936). Das eigentliche Ziel des Waschvorgangs, die Emulgierung fettiger Schmutzstoffe, ist ohne eine teilweise Entfernung der Hautlipide nicht zu erreichen. Die Zusammensetzung des Fettmantels aus hydrophoben und hydrophilen Substanzen wie Neutralfetten, Cholesterinestern und Fettsäuren einerseits und Phosphatiden andererseits macht es nach RUF (1956)⁺⁺⁺⁺⁺ verständlich, daß

⁺ SCHIRREN, C. G.: Vergleichende pH-Messungen an der Hautoberfläche mit einer Chinhydron- und einer Glaselektrodenkette. Zschr. Arch. f. Derm. u. Syph. 197, 73 ff (1953)

⁺⁺ TRONNIER, H. und H. BUSSIUS: Über die Zusammenhänge zwischen dem pH-Wert der Haut und ihrer Alkalineneutralisationsfähigkeit. Zschr. f. Haut- u. Geschl. krh. 6, 178 (1961)

⁺⁺⁺ TRONNIER, H. und H. BUSSIUS: Experimentelle Untersuchungen zur Frage der Quellung und Austrocknung der menschlichen Haut nach Anwendung von Waschmitteln. Zschr. Fette, Seifen 62, 424 ff (1960)

⁺⁺⁺⁺ JÄGER, R.: Die Methode der Lebendgerbung zur Bekämpfung der gewerblichen Hautschäden. Zschr. Forschungen u. Fortschritte 12, 438 (1936)

⁺⁺⁺⁺⁺ RUF, H.: Hautwaschmittel und deren Wirkung. Zschr. Parf. u. Kosm. 37, 306 (1956)

jede Waschung, selbst mit Wasser allein, mehr oder weniger von diesem Film emulgiert; Seifen und noch mehr stark oberflächenaktive Syndets entfetten sogar beträchtlich (RUF, 1956). Hierzu bemerken JÄGER und JÄGER (1937)⁺ ergänzend, eine Verseifung der gesamten Hautfettmenge sei durchaus nicht nötig. Schon eine nur geringgradige Verseifung begünstigt einen Emulsionsumschlag aus der schützenden Form: Wasser-in-Öl, in der das Hautfett primär vorliegt, zu jener Form Öl-in-Wasser, die sich nun in überschüssigem Wasser gut löst (JÄGER und JÄGER, 1937). Experimentelle Untersuchungen von LAURSEN, EFFERSØE, VIDEBAEK und IVERSEN (1959)⁺⁺ ergaben als untere Grenze der petrolätherlöslichen Kohlenstoffmenge vor der Waschung 44 bis 54 Mikrogramm/qcm Haut. Die durchschnittlichen Werte nach der Waschung mit verschiedenen Seifenpräparaten und einem neutralen Reinigungsmittel schwankten zwischen 18,0 und 23,3 Mikrogramm/qcm. Im Gegensatz dazu wurde ein bedeutend höherer Wert (33,4 Mikrogramm/qcm) in den Versuchen, in denen nur Wasser zur Handwaschung angewendet wurde, gefunden (LAURSEN, EFFERSØE, VIDEBAEK und IVERSEN, 1959). BUCKUP und SZAKALL (1956)⁺⁺⁺ halten es für erwiesen, daß die oberflächenaktiven Stoffe die Pars disjuncta Strati cornei praktisch zu entfetten vermögen. Ein wesentlicher Anteil der Depotlipide bleibt aber erhalten. Infolge des auf der Hautoberfläche entstandenen Vakuums an Lipoiden beginnt der Talgabfluß, der aber nur zur Ausbildung eines Oberflächenfilms führt. Durch das Netzmittel wird nämlich auch der Gehalt der Hornschicht an wasserlöslichen Inhaltsstoffen herabgesetzt, wodurch die Ausbreitung der Oberflächenwachse verzögert wird. Die Regeneration der Hornschichtlipide wird hinausgeschoben (BUCKUP und SZAKALL, 1956). Die Geschmeidigkeit und Glätte der Hautoberfläche ist nicht in erster Linie dem Fett- und Lipoidgehalt des Stratum corneum zuzuschreiben. SPIER und PASCHER (1956)⁺⁺⁺⁺ haben seinen Gehalt an wasserlöslichen Inhaltsstoffen als bedeutungsvoll erkannt, deren leichte Auslaug-

⁺ JÄGER, R. und F.: Die rauhe Haut.

Zschr. Hippokrates 8, 449 (1937)

⁺⁺ LAURSEN, R. S., H. EFFERSØE, A. VIDEBAEK und K. IVERSEN:

Die Wirkung der Waschung mit Seifen verschiedener Zusammensetzung und mit neutralen Netzmitteln auf den Lipid-Spiegel der Haut der Hände.

Zschr. Acta Dermato-Venereologica 39, 39 (1959)

⁺⁺⁺ BUCKUP, H. und A. SZAKALL: Verteilung und Zusammensetzung der Hornschichtlipide unter physiologischen Bedingungen und bei Ölakne. Zschr. Berufsderm. 4, 13 (1956)

⁺⁺⁺⁺ SPIER, H. W. und G. PASCHER: Zur analytischen und funktionellen Physiologie der Hautoberfläche.

Zschr. Hautarzt 55, 60 (1956)

barkeit mit Wasser nach vorheriger Entfettung der Haut zu einer Überforderung des Regenerationsvermögens und damit klinisch zu einer "präekzematösen" Sprödigkeit führen kann. (SPIER und PASCHER, 1956). Übereinstimmend schreibt SCHULZ (1963)⁺ daß eine alternierende Einwirkung von Fettlösungsmitteln und Wasser eine erheblich stärkere Abgabe dieser Inhaltsstoffe bewirkt als alleinige Extraktion mit Wasser. Ein bis an die Grenze der Kompensation heranreichender Verlust der wasserlöslichen, hygroskopischen Stoffe wird durch Einwirkung oberflächenaktiver Detergentien erhalten. Erfolgt von tiefer gelegenen Reservoirs der Hornschicht, wie der Barriere, kein genügender Ausgleich mehr, sinkt der Wassergehalt. Die Hornlamellen schrumpfen und biegen sich an den Rändern auf. Die glatte, biegsame Beschaffenheit der Hautoberfläche geht verloren. Es entstehen kleinste Einrisse, die ein weiteres Eindringen der Noxe gestatten. Eine direkte Schädigung der lebenden Zellen der Epidermis wird so begünstigt. In Abhängigkeit von der chemisch-physikalischen Natur der Substanzen kann es zu unter Umständen toxischen Schädigungen der Zellmembran durch Herauslösen von Lipoiden, Denaturierung von Proteinen und damit zusammenhängend zu Störungen der Fermentaktivität kommen. Dadurch werden die oberen Zellschichten in ihrer Verhornung gestört und in Form größerer Teilchen abgestoßen. Nach Tagen erst erfolgt Restitution der Hornschicht (SCHULZ, 1963). Die Ursachen der Hautreizung und deren Mechanismen sind noch wenig geklärt. Fest steht jedoch, daß ein Reizstoff nur dann eine Irritation auslösen kann, wenn er mit reaktionsfähigem Gewebe in Kontakt kommt, d. h. er muß die Hornschicht durchdringen. Mit der Diffusion der Tenside geht die Quellung der Epidermis parallel. GÖTTE (1950)⁺⁺ zeigte in seinen Versuchen, daß in Anionseifenlösungen bis zur kritischen Konzentration alle vier Schichten der Epidermis gleichmäßig quellen. Diese Lösungen geben im Kontakt mit der Haut keine Reizung, weil nur die unterschiedliche Quellung und nicht die Gesamtquellung der Epidermisschichten eine Reizung verursacht. Bei Seifenlösungen oberhalb der kritischen Konzentration jedoch tritt unterschiedliche Quellung und damit Irritation ein (GÖTTE, 1950). Die eigentliche Voraussetzung jeglicher Hautwirkung von Waschmitteln ist die Benetzung. Die Untersuchungen von JACOBI (1949)⁺⁺⁺ zeigen, daß reines, von Lipoiden befreites Keratin hydrophob ist,

⁺ SCHULZ, K. H.: in Dermatologie und Venerologie, herausgeg. v. Gottron, H. A. und W. Schönfeld; 1. Auflage, Stuttgart (G. Thieme-Verlag) 1963, Band V/1, Seite 579 ff.

⁺⁺ GÖTTE, K.: Der Einfluß von Kolloidelektrolyten auf die Quellung isolierter Epidermis.
Kolloid-Z. 117, 42 ff (1950)

⁺⁺⁺ JACOBI, O.: Neue Erkenntnisse über die hygroskopischen Eigenschaften und die Benetzbarkeit der Keratinsubstanz.
Kolloid-Z. 114, 102 f (1949)

natürliches Keratin aber außer mit fettartigen Stoffen mit hydrophilen, die Oberflächenspannung des Wassers herabsetzenden Stoffen imprägniert ist, die die Benetzbarkeit der Hornsubstanz vermitteln (JACOBI, 1949). Ein identisches Benetzbarkeitsbild erhielt KLEINE-NATROP (1960)⁺ durch Behandlung der Haut mit Äther und Alkohol - eine Behandlung, die der üblichen Seifenwaschung etwa entspricht. Die Haut, weitgehend frei von ätherlöslichen und alkohol/wasserlöslichen Inhaltsstoffen, war wesentlich weniger benetzbar. Die aus einer Intensiv-Waschung mit warmem Wasser resultierende Benetzbarkeit unterscheidet sich in nichts mehr von der Benetzbarkeit einer intensiv syndet-gewaschenen Haut und dürfte nahezu eine reine Funktion des aller Inhaltsstoffe ledigen Strukturkeratins sein (KLEINE-NATROP, 1960). Tenside sind grenzflächenaktive Verbindungen, die nach STÜPEL und SZAKALL (1957)⁺⁺ verschieden stark von der Haut adsorbiert werden und einen fest haftenden, oft monomolekularen Film bilden. Die Flottenkonzentration ist für die Adsorption nicht entscheidend, da selbst aus sehr verdünnten Lösungen der weitaus größte Teil von der Haut aufgenommen wird. Durch das Abspülen der Haut mit Wasser nach dem Waschen wird der emulgierend wirkende Waschmittelfilm nur unvollkommen entfernt. Durch sein Haften werden die Haut-Umweltbeziehungen geändert, so daß durch Änderung des amphoteren Charakters der Hautproteine Hautkrankheiten entstehen können (STÜPEL und SZAKALL, 1957). STÜPEL (1953)⁺⁺⁺ stellt jedoch fest, daß Sulfate und vor allem Sulfonate von Eiweiß stärker adsorbiert werden als Seifen. Das ist so zu verstehen, daß Synthetika von der Haut mengenmäßig besser abgewaschen werden können, der zurückbleibende Teil aber wesentlich stärker am Eiweiß haftet als Seife (STÜPEL, 1953). Durch die orientierte Adsorption und die Ausbildung von Doppelschichten amphipathischer Moleküle erhöht sich die Benetzbarkeit der Haut, wie JÄGER (1957)⁺⁺⁺⁺ zeigen konnte. Andererseits stößt auch körpereigenes ebenso wie von außen zugeführtes Fett nicht direkt auf die Haut, sondern auf den Emulgatorfilm, der ein leichtes Wieder-Abwaschen ermöglicht. Die Entfettung dauert an, weil das Fett nicht an seinen biologischen Wirkungsort gelangen kann. Dadurch entstehen Risse und

⁺ KLEINE-NATROP, H. E.: Der Einfluß des Waschens auf die Benetzbarkeit der Haut. Zschr. Fette, Seifen 62, 842 (1960)

⁺⁺ STÜPEL, H. und A. SZAKALL: Die Wirkung von Waschmitteln auf die Haut. Heidelberg (A. Hüthig-Verlag) 1957, Seite 142

⁺⁺⁺ STÜPEL, H.: Hautreaktion und Hautschutz mit synthetischen Wasch- und Reinigungsmitteln. Zschr. Chemiker-Zeitg. 77, 756 (1953)

⁺⁺⁺⁺ JÄGER, R.: in "Die Wirkung von Waschmitteln auf die Haut", herausgeg. v. Stüpel, H. u. A. Szakall, Heidelberg (A. Hüthig-Verlag) 1957, Seite 142 f

V-Räumchen in der Haut, in denen sich bei späteren Waschungen der Emulgatorfilm weiter ausbreitet. Auch eine gründliche Wasserspülung erreicht nun die untersten Waschmittelfilme in den V-Räumchen nicht mehr, so daß Tiefenrisse und V-Räumchen ein verzweigtes Kapillarsystem bilden. Auf diese Weise entsteht stärkste, chronische Rauhung als Fortsetzung des akuten Geschehens der Senkung des Wasserlöslichen und der damit verbundenen Rauhung. Daneben nimmt JÄGER, 1957 noch eine Mikrorauhung infolge adsorptiver Vorgänge synthetischer Kolloidelektrolyte an die Hautoberfläche an. Diese hautrauhende Wirkung - nicht zu verwechseln mit den Folgen der Entfettung - ist umso größer, je stärker die Bindungskräfte zwischen der amphipathischen Verbindung und dem Hautprotein sind (JÄGER, 1957). ROSSNER (1950)⁺ dagegen betont die salzartige chemische Bindung an das Protein besonders bei Anwesenheit von Sulfogruppen wie bei Sulfonaten und Sulfaten (ROSSNER, 1950), während STÜPEL und SZAKALL (1957)⁺⁺ die unterschiedliche Molekülstruktur in den Vordergrund stellen; So wirken die Fettsäuren der Seife auf der Haut wie ein schützender, schmierender Film. Ein Alkylbenzolsulfonat dagegen stellt eher einen Widerstand gegen schleifende Berührung dar. Erstere werden als weich und glatt empfunden, letzteres als rauh. Der Seife konstitutionsmäßig ähnlich sind die Fettalkoholsulfate (STÜPEL und SZAKALL, 1957). Fest steht jedoch nach SCHNEIDER (1953)⁺⁺⁺ eine mehr oder weniger hochgradige und tiefgehende Denaturierung des Epithels durch chemische Umsetzung, d.h. Salzbildung mit waschaktiven Substanzen. Infolgedessen kommt es, wie schon bei SCHULZ (1963) erwähnt, zu stärkerer Schuppenbildung und damit weiter zur Hautrauhigkeit (SCHNEIDER, 1953).

Die vielfältige Beeinflussung der Haut durch Waschmittel macht die Vielzahl der angewandten Testmethoden verständlich.

Für die allgemeine Beurteilung von Tensiden erscheinen jedoch SCHNEIDER, HOFFMANN und HATTON (1954)⁺⁺⁺⁺ die natürlichen Waschversuche entscheidend, weil sie die Vor- und Nachteile eines Waschmittels bei praktischer Anwendung am besten zeigen. Zunächst prüften die Autoren in einem Vorver-

⁺ ROSSNER, F., in Seifen-Industrie-Kalender

herausgeg. v. Heller, H., Berlin-Bielefeld

Delius-Verlag 1950, Band 53, Seite 91

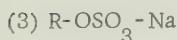
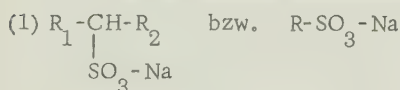
⁺⁺ STÜPEL, H. und A. SZAKALL: Die Wirkung von Waschmitteln auf die Haut. Heidelberg (A. Hüthig-Verlag) 1957, Seite 148

⁺⁺⁺ SCHNEIDER, W.: Hautschädigung durch Seifen und Waschmittel. Zschr. Fette, Seifen 55, 310 (1953)

⁺⁺⁺⁺ SCHNEIDER, W., H. HOFFMANN und HATTON, R.: Über die Hautreizwirkung von Waschpulvern. Zschr. Z. f. Haut- u. Geschl.krh. 16, 193 ff (1954)

such mittels Lappchenprobe an 10 Probanden (Ärzten und Pflegepersonal), welche Aktivsubstanz überhaupt höhergradige Reizwirkungen erwarten läßt. Als Ergebnis wurde erhalten:

	-	+	++	+++
Witolat (30%ig) =				
Mersolat H, Kettenlänge ca. C ₁₂ (1)	9	1	-	-
Mersolat (72%ig) (1)	7	2	1	-
Marlon E (31,8%ig) =				
Alkylarylsulfonat C ₁₂ (2)	10	-	-	-
Alkylarylsulfonat (55%ig)	7	3	-	-
Cyclanon OA conc. (47%ig) =				
Oleyl- oder Octadecylalkoholsulfat (3)	7	2	1	-
Waro 1016 (47%ig) =				
Fettalkoholsulfonat C ₁₀₋₁₆ (1)	8	2	-	-
Sapogen B neu, Gendorf (45%ig) =				
Sapogen BR C ₈₋₁₀ (4)	10	-	-	-



Dabei bedeuten: + = Erythem
 ++ = Erythem mit Follikelschwellung
 +++ = ödematöses Erythem

Wenn daraus auch endgültige Schlüsse nicht gezogen werden können, steht doch fest, daß die Reaktionen nach Grad und Zahl überraschend gering sind und die vorhandenen Konzentrationsunterschiede sich nicht eindeutig aus-

wirken. Ebenso besteht kein Anhalt für eine obligat schädigende Wirkung bei höherer Konzentration. Die Durchführung der natürlichen Waschversuche wurde so gehandhabt, daß 42 Probanden - meist Hausfrauen und Hausangestellte - verschmutzte Wäsche mit jedem der acht Waschmittel in einer etwa 1-1,5%igen Lösung während gleicher Zeitdauer bei etwa 48°C waschen mußten. Während der Versuchsdauer wurden Seifen des freien Fettsäuregehalts wegen gemieden, um eine Summation von Netzmittel-Seife zu vermeiden, die sich wegen der Hautreizwirkung oft ungünstig auswirkt. Der Hautstatus wurde vor und nach jedem einzelnen Versuchsgang festgehalten, dazu subjektive Eindrücke, wie leichtes Kribbeln, geringes Brennen oder "Gefühllosigkeit", die in der Tabelle unter "B" aufgeführt wurden. Es fällt die gute Übereinstimmung der subjektiven Eindrücke mit den jeweiligen Hautbefunden auf. Die Tabelle zeigt die Ergebnisse der natürlichen Waschversuche an 42 Probanden:

	+	++	+++	-	B	Beurteilung
Gerippe	-	-	-	42	-	keine Waschkraft
" + Witolat	-	-	-	40	2	--
" + Mersolat	1	-	-	40	1	--
" + Marlon E	3	-	-	34	5	--
" + Alkylarylsulfonat	2	1	-	25	14	"scharf"
" + Cyclanon OA conc.	1	-	-	35	6	austrocknend
" + Waro 1016	-	-	-	36	6	austrocknend
" + Sapogen B neu	6	-	-	28	8	"scharf"

Tabelle nach SCHNEIDER, HOFFMANN und HATTON (1954)

Bezüglich der Verträglichkeit läßt sich also folgende Reihe aufstellen:

gut	Witolat - Waro 1016
	Cyclanon OA conc. - Mersolat H
	Marlon E - Alkylarylsulfonat
schlecht	Sapogen B neu.

(SCHNEIDER, HOFFMANN und HATTON, 1954).

Ebenfalls im natürlichen Waschversuch untersuchte PEUKERT (1950)⁺ eine ähnliche Reihe von Waschmitteln auf ihre Hautverträglichkeit; nämlich
1) Alkalisalz hochmolekularer Fettsäuren (Seife)

⁺ PEUKERT, L.: Hautverträglichkeit von Waschrohstoffen und Waschpulvern.
Zschr. Fette, Seifen 52, 416 f (1950)

- 2) Na-Alkylsulfonat (Witolat, Mersolat)
- 3) Na-Alkylbenzolsulfonat (Marlon)
- 4) Fettalkoholsulfat (Gardinol)
- 5) Na-Alkyl-naphthalinsulfonat (Marlinol, Nekal)

Die Versuchspersonen wuschen an 5 bzw. 10 aufeinanderfolgenden Tagen täglich 3 Stunden Weißwäsche. Nach einer 1-wöchigen Pause, in der durch besondere Hautpflege der Hautnormalzustand wieder hergestellt wurde, folgte ein weiterer Versuchsgang mit vertauschten Waschmitteln solange, bis jede Versuchsperson mit jedem Waschmittel gewaschen hatte. Der pH-Wert der 1%igen Waschmittellösungen lag bei 7,2. Als Waschwasser diente Leitungswasser von etwa 8 DHG mit einer Anfangstemperatur von 40 bis 45°C. Je 2 Versuchspersonen hatten je einen Liter der gleichen Waschmittellösung. Vor und 1/2 bis 1 Stunde nach Beendigung der Versuchswäschen wurde der Hautzustand an Händen und Unterarmen registriert. Er wurde in sechs Stufen gegliedert:

- 1) sehr gute, glatte, elastische Haut
- 2) leicht angeraute, spröde Haut mit Abschilferung
- 3) mäßig bis sehr rauhe Haut, durch starke Entfettung unelastisch, stärkere Abschilferungen
- 4) in die Tiefe gehende Rauigkeit mit ersten Rhagaden oder beginnende Entzündungen, zeitweise leichtes Brennen oder Jucken
- 5) stärkste Rauigkeit, verbreitet tiefe Rhagaden und Entzündungen, während des Waschens und darnach heftiges Brennen oder Jucken; starke irreversible Faltenbildung, besonders am Handrücken
- 6) Fortführung der Versuchswaschungen unmöglich.

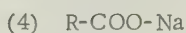
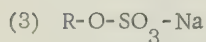
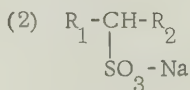
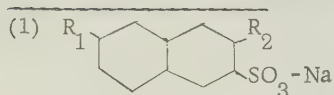
Von den über die zusammengehörenden Versuchspersonen im Durchschnitt ermittelten Prädikaten wurden die entsprechend gemittelten Anfangsprädikate abgezogen. Dann wurden für die einzelnen Produkte diese ΔP -Werte in Abhängigkeit von den Waschtagen in ein Diagramm eingetragen; eine Integralberechnung ergab für die einzelnen Produkte folgende Zahlen:

Produkt Nr. 1	8,3
" 2	10,9
" 3	13,0
" 4	15,0
" 5	19,5

Unter Berücksichtigung dieser Zahlen ergibt sich folgende aufsteigende Reihe der Hautwirksamkeit: Seife, Na-Alkylsulfonat, Alkylbenzolsulfonat, Alkylsulfat, Alkyl-naphthalinsulfonat. Darüber hinaus geben obige Zahlen noch Aufschluß über den Abstand der einzelnen Glieder voneinander. Bei einer Hautverträglichkeit für Kernseife gleich 100 erhält man für obige Reihenfolge die

Zahlen: 100, 131, 157, 181, 235. Die Zahlen geben an, in wievielmal kürzerer Zeit der gleiche Hautzustand wie nach Seife erreicht wird (PEUKERT, 1950).

KUCHINKA (1950)⁺ benützte bei seinen Waschversuchen ebenfalls Nekal-BX- (1), Mersolat-D- (2), Gardinol- (3), und Leimseifen- (4) Lösungen. Die Waschlösungen kamen bei einer Temperatur von 20 bis 25°C an den Händen von vier hautgesunden Männern und sechs Frauen zur Anwendung. Nach dem Absetzen eines Waschmittels wurde durch tägliche Hautpflege eine möglichst völlige Heilung der Hände angestrebt. Eine 10%ige Nekal-BX-Lösung bei pH 6,6 ergab eine Verträglichkeit von neun Waschungen während zwei Tagen und bis zu 31 Waschungen während acht Tagen. Eine 5 %ige Lösung zeigte 13 Waschungen während dreieinhalb Tagen bzw. 43 während zehn Tagen. Nach einer 10%igen Mersolat-D-Lösung bei gleichem pH wurden 13 Waschungen während drei Tagen und bis zu 40 während neun Tagen erzielt. Die 5%ige Lösung zeigte 15 Waschungen während vier Tagen bzw. über 48 während 12 Tagen. Fettalkoholsulfate vom Typ Gardinol bei pH 6,6 waren in ihrer Verträglichkeit noch etwas ungünstiger als Mersolat-D, während eine Leimseife mit 50 % Kokosfettsäure bei einem Gesamtfettsäuregehalt von 49,2 % und einem pH von 9,4 während 20 bis 25 Tagen 73 bis 80 Waschungen ergab. Nach sinkender Hautverträglichkeit geordnet ergibt sich für die getesteten Tenside eine den Resultaten von PEUKERT (1950) entsprechende Reihenfolge: Leimseife, Mersolat-D, Gardinol, Nekal-BX (KUCHINKA, 1950). Zur Aufklärung speziell der Hautreizwirkung einiger Tenside dienten die Untersuchungen von MEINICKE (1960)⁺⁺. Der Autor prüfte in einem Vorversuch mittels Läppchenprobe an 30 Kaninchen folgende Substanzen:



⁺ KUCHINKA, R.: Tylose als Hautschutzmittel bei synthetischen Wasch- und Netzstoffen.

Zschr. Seifen, Öle, Fette, Wachse 76, 29 f (1950)

⁺⁺ MEINICKE, K.: Über die Reizwirkung oberflächenaktiver Stoffe auf die Haut.

Zschr. Arch. f. Derm. u. Syph. 211, 373 ff (1960)

Konzentrat A: handelsübliches Alkylarylsulfonat (1)

Konzentrat B: handelsübliches Alkylsulfat (2)

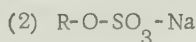
Konzentrat C: reines Fettsäure-Eiweißkondensat (3)

Alle Konzentrate hatten eine Aktivsubstanz von 35 %. Die Substanzen lagen als 5, 10, 20%ige Lösungen und als Konzentrate vor. Der pH-Wert lag jedesmal bei 5,4. Die Tiere wurden einen Tag vor der Testung am Rücken rasiert. Die Testplättchen mit der entsprechenden Lösung wirkten 24 Stunden ein. Nach 24, 48, 72, 96, 144, 192 und 240 Stunden wurde der Hautstatus registriert. Die stärkste Reizung war nach Konzentrat B zu beobachten. Dann erst folgte, wie im Lappchentest von SCHNEIDER, HOFFMANN und HATTON (1954) und im Waschversuch von PEUKERT (1950), das Konzentrat A. Bei den 5 %igen Lösungen der Konzentrate zeigte A eine papulöse,

B eine papulöse bis maculo-vesiculöse Reaktion;

C blieb selbst als 20%ige Lösung reaktionslos.

Bei einem abschließenden Test mit unverdünnten Konzentraten zeigten außer dem Fettsäure-Eiweiß-Kondensat, das nur zu einer papulo-vesiculösen Reaktion führte, alle Substanzen zu bullöser Reaktion mit oberflächlichen Nekrosen. Die eiweißhaltigen Verbindungen, wie sie in den Lameponen vorliegen, hatten also auch unter extremen Versuchsbedingungen die geringste Reizwirkung, während bei Alkylsulfaten und Alkylarylsulfonaten schon toxische Reaktionen auftraten. Doch ist, wie zusätzliche Versuche zeigten, die Verträglichkeit der Alkylsulfate und Alkylarylsulfonate auf der menschlichen Haut meist besser als auf der Haut des Kaninchens. Nach der im Vorversuch durchgeführten Lappchenprobe untersuchte MEINICKE (1960)⁺ die Reizwirkung auf das Kaninchenauge. Die Versuchsreihe wurde an 28 Kaninchen unter Anwendung von 5, 10 und 20%igen Lösungen der vorgenannten Konzentrate bei gleichem pH (5,4) durchgeführt. 0,1 ml der jeweiligen Lösung wurde in das eine Auge gegeben, das andere diente zur Kontrolle. Nach vier Sekunden wurde das behandelte und das unbehandelte Auge mit 20 bis 40 ml physiologischer Kochsalzlösung ausgespült. Der Befund wurde nach 1, 24 und 48 Stunden und an bestimmten auf den Versuch folgenden Tagen festgehalten. Die 5 und 10%igen Lösungen des Konzentrats A bewirkten nach 1 Stunde eine deutliche Rötung und Schwellung der Con-



⁺ MEINICKE, K.: Über die Reizwirkung oberflächenaktiver Stoffe auf das Kaninchenauge.

Zschr. Fette, Seifen 62, 108 (1960)

junctiva mit leichter Sekretion, Reaktionen, die nach 1 Tag abnahmen und nach 2 Tagen verschwunden waren. Dieselben Lösungen des Konzentrats B verursachten nach der 1. Stunde noch intensivere Erscheinungen. Doch auch hier war der Befund nach 2 Tagen negativ. Das Konzentrat C war in diesen Konzentrationen indifferent. Nach Anwendung einer 20%igen Lösung des Konzentrats A zeigte die Conjunctiva dunkelrote Verfärbung, starke Schwellung und Sekretion bis zum 17. Tag; erst nach 28 Tagen bestand Erscheinungsfreiheit. Auf der Cornea traten nach 1 Stunde opaleszierende Flecken auf mit Verschleierung der Iris. Leichte Trübungen waren noch nach 39 Tagen festzustellen. Die Iris selbst zeigte bis zum 14. Tag keine Reaktion auf Licht. Auch das Konzentrat B rief in dieser Konzentration stärkere Reaktionen hervor. Die Conjunctiva war 24 Stunden dunkelrot, stark geschwollen; es bestand Sekretion. Bis zum 5. Tag nahmen die Erscheinungen langsam ab. Die Cornea war nach 1 Stunde gering getrübt. Nach 24 Stunden verstärkte sich der Befund. Die Iris zeigte nun keine Reaktion auf Licht mehr. Am 2. Tag war der Befund noch unverändert, nur die Iris reagierte wieder auf Licht. Am 3. Tag verschwanden die Symptome. Das Konzentrat C war auch als 20%ige Lösung indifferent. Die 5 bis 10%igen Lösungen der Konzentrate A, B und C schädigten also Cornea und Iris weder vorübergehend noch dauernd. Unter den 5%igen Lösungen reizte B die Conjunctiva besonders stark, darauf folgte das Konzentrat A; C zeigte keine Reizwirkung. Ähnliche Ergebnisse zeigten die 10%igen Lösungen. Anders bei der Anwendung 20%iger Lösungen; hier waren auch am Auge selbst Reizungen festzustellen und zwar wirkte B in dieser Konzentration geringer, während A Conjunctiva, Cornea und Iris stärker reizte. Das Konzentrat C zeigte auch hier keine Reaktion (MEINICKE, 1960). Im Zusammenhang mit der Hautreizwirkung der Tenside ist auch an eine Allergen-Wirkung zu denken. ADAMEK und HAMPEL (1950)⁺ prüften Alkylsulfonat- und Alkylarylsulfonat-Produkte auf Überempfindlichkeitsreaktionen im Sinne einer Antigen-Antikörperreaktion. Das Resultat zeigt, daß die Anzahl der auf die getesteten Tenside Überempfindlichen gering ist und nicht größer als bei Verwendung üblicher Kernseife. Immerhin war, wie schon im Läppchentest von SCHNEIDER, HOFFMANN und HATTON (1954), die Schädlichkeit des Alkylsulfonats größer als die des Alkylarylsulfonats (ADAMEK und HAMPEL, 1950). Erwähnt sei auch die Untersuchung von BLOCH, ELINK und SCHUURMANN (1957)⁺⁺ über die ekzematische Wirkung von einem sekundären

⁺ ADAMEK, H. und D. HAMPEL: Zur Frage der Hautverträglichkeit neuartiger Waschmittel.

Zschr. Z. f. Hyg. u. Infektionskrh. 131, 618 f (1950)

⁺⁺ BLOCH, N., ELINK und SCHUURMANN, in "Die Wirkung von Waschmitteln auf die Haut". Herausgeg. v. Stüpel, H. u. A. Szakall, Heidelberg (A. Hüthig-Verlag) 1957, Seite 170 f

Alkylsulfat (Teepol) und Dodecylbenzolsulfonat. Die Autoren fanden, daß das sekundäre Alkylsulfat - eingesetzt mit 21 % waschaktiver Substanz - die Haut im epikutanen Test etwas mehr affiziert als das mit 31 % waschaktiver Substanz eingesetzte Alkylarylsulfonat, was wieder für eine relativ gute Verträglichkeit des letzteren spricht. Echte Hautschäden sind jedoch mit keinem der beiden Produkte aufgetreten (BLOCH, ELINK und SCHUURMANN, 1957). Bedeutsam sind im Rahmen der Detailfragen der Hautbeeinflussung durch Waschmittel die Untersuchungen von LAUBE (1955)⁺ über den Zusammenhang von Reizwirkung und Änderung des pH-Werts, der Alkali-Neutralisation und -Resistenz der Haut nach

- I) Vollbädern in 200 l Wasser über 15 Minuten bei 35°C und 2-minütigem Nachspülen. Zur Anwendung kamen
 - 1) Toilettenseife (Palmolive); 20 g auf den ganzen Körper eingerieben,
 - 2) Sinalcaseife (Fettalkoholsulfonat-Produkt); 20 g auf den ganzen Körper eingerieben,
 - 3) Vel (Fettalkoholsulfonat-Produkt); 40 g auf 200 l Wasser;
- II) Vorderarmbädern über 15 Minuten bei 35°C und 2-minütigem Nachspülen. Zur Anwendung kamen
 - 4) Schmierseife; 5 g auf 10 l Wasser,
 - 5) Emavon (aus gereinigten Knochensubstanzen und Cellulosederivaten); 3 g auf die Haut und Waschen in 10 l Wasser,
 - 6) Serf (aus verschiedenen Alkalien und Fettalkoholsulfonaten mit einem pH von 9,6); 3 g auf 10 l Wasser.

Die stärksten Veränderungen traten nach dem Serfbad auf. Die pH-Werte stiegen bei fünf Probanden durchschnittlich um 1,5 an; nach 6,6 Stunden waren die Werte wieder normal. Die Alkaliresistenz war um durchschnittlich 2 Tropfen 1/2 n NaOH vermindert. Bis zur 5. Messung war die Alkalineutralisation deutlich verlangsamt, von da an - als Zeichen des Barriere-Durchbruchs - beschleunigt, um sich nach 9 Stunden zu normalisieren. Drei der fünf Probanden erlitten durch die 10 Tropfen 1/80 n NaOH eine leichte Hautschädigung in Form von Rötung und Schwellung mit nachfolgender Schuppung. Das Schmierseifenbad mit ebenfalls fünf Probanden erhöhte das pH um 1,3; erst nach 7,4 Stunden wurden die Normalwerte wieder erreicht. Die Alkaliresistenz war um durchschnittlich 1,6 Tropfen vermindert. Die Alkalineutralisation - deutlich verlangsamt, doch ohne einen Abfall in der zweiten Hälfte - war erst nach 6 Stunden wieder normal. Das neutrale, aber stark fettlösende Velbad beeinflusste das pH

⁺ LAUBE, F.: Die Veränderung des pH, der Alkaliresistenz, der Alkali- und Säureneutralisation der Haut nach verschiedenen Reinigungsbädern. Inaugural-Dissertation Zürich (1955)

zwar unbedeutend (0,75), die Alkaliresistenz wurde jedoch um 1,5 Tropfen vermindert und die Neutralisation sehr stark verlangsamt, wobei sich nach 6 Stunden wieder Normalwerte einstellten. Die Schädigung erscheint sogar stärker als bei Schmierseife, da wie nach Serf von der 5. Messung an ein starker Knick im Kurvenbild auffällt, und dementsprechend drei von fünf Probanden eine sichtbare Schädigung der Haut durch die 1/80 n NaOH zeigten. Diese Resultate beweisen, daß die pH-Messungen allein nur einen ungenügenden Einblick in die Verhältnisse geben. Die Palmolive-seife war das bisher schonendste Reinigungsmittel. Das pH wurde am Arm nur um durchschnittlich 0,84 erhöht und war nach 4,6 Stunden normal. Die Alkaliresistenz war um 1 Tropfen herabgesetzt. Die Neutralisation war zwar deutlich verlangsamt und normalisierte sich erst nach 8 Stunden wieder, ein Knick der Kurve fehlte jedoch. Unter den milden Waschmitteln, die kaum Einfluß auf das pH (um 0,36) und die Resistenz (0-0,2 Tropfen) hatten, ist die Sinalkaseife, ferner das Emavon hervorzuheben, da sie eine große Reinigungskraft besitzen. Wie erwartet bewirkte auch Leitungswasser eine deutliche (um 0,8) und ziemlich lang dauernde (3,4 Stunden) Verschiebung des Haut-pH. Die Resistenz war unverändert. Die Alkalineutralisation ist nur bei den ersten Messungen verlangsamt, nach 4 Stunden sind die Werte normal. Zusammenfassend kann man feststellen, daß sowohl die alkalischen wie auch die neutralen, jedoch stark fettlösenden Tenside die Alkaliresistenz und -neutralisation merklich beeinflussen, während das pH nur durch die alkalischen Waschmittel erhöht wird. Das deckt sich mit der Erfahrung, daß Schmierseifenbäder und in geringerem Maß Toilettenseife empfindliche Haut reizen. Auch wurden in den letzten Jahren Hautreizungen nach Gebrauch von Serf und Vel festgestellt, ohne daß eine allergische Komponente vorlag (LAUBE, 1955). Auch WERDELMANN (1958)⁺ unterzog einige Tenside einer Prüfung hinsichtlich ihres Einflusses auf die Alkalineutralisationszeit der Haut. Er wandte eine modifizierte BURCKHARDT'sche Methode an. Die Ergebnisse der nachfolgenden Tabelle, gemittelt aus 30 Einzelmessungen, lassen bei den drei Kaliseifen eine gemäß der Konstitution ihrer Fettsäuren unterschiedliche Beeinflussung erkennen, eine Funktion, die später noch eine genauere Untersuchung erfahren soll. Die vier anionaktiven Tenside zeigten eine etwa gleich starke Verkürzung der Neutralisationszeit. Eine nicht-ionogene Aktivsubstanz vom Typ der Polyglykoläther senkt die Neutralisationszeit erheblich weniger als die anionaktiven Produkte und nimmt eine Mittelstellung zwischen diesen und dem Kaliumoleat ein.

⁺ WERDELMANN, B.: Untersuchungen zur Hautwirksamkeit moderner Körperreinigungsmittel; Pufferkapazität und Hautreaktion. Zschr. Berufsderm. 6, 250 (1958)

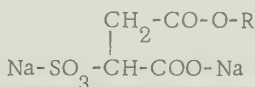
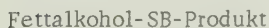
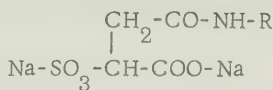
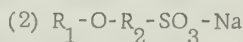
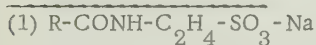
Mittlere Alkalineneutralisationszeit in Sekunden nach Einwirkung einiger Tenside.

Tabelle nach WERDELMANN (1958)

K-Caprylat	52
K-Laurat	34
K-Oleat	73
Dodecylsulfat	38
Dodecylmonoäthanolamidsulfat (1)	29
Dodecylbenzolsulfonat	32
Dodecylglycerinäthersulfonat (2)	35
Oleilpolyglykoläther (10 Äo) (3)	50
Wasser	64

(WERDELMANN, 1958).

HOFFMANN (1963)⁺ prüfte einige Waschrohstoffe der neueren Entwicklung - es sind dies SB (Sulfobernsteinsäure)-Produkte (4) - auf ihre Oberflächenaktivität und verglich ihre Wasch- und Reizwirkung mit den Eigenschaften bekannter Tenside. Zunächst wurde mit 0,05%igen Lösungen die Verminderung der Oberflächenspannung des Wassers nach der Ringabreißmethode geprüft. Die langkettigen Derivate der Monoäthanolamid-SB-Produkte ergaben relativ hohe Oberflächenspannungswerte, so ein entsprechendes Palmitinsäurederivat 46,7 dyn/cm. Das niedrigkettige Laurinsäurederivat ergab 35,0 dyn/cm; es zeigte das Minimum der Oberflächenspannung erst bei höheren Konzentrationen. Ähnlich lag auch das Undecylensäure-Produkt (44,5 dyn/cm und der anäthoxylierte Typ des Alkylolamid-SB-Produktes (36,0 dyn/cm, während die äthoxylierten Fettalkohol-SB-Produkte bemerkenswert geringe dyn-Werte (27,5 bis 27,0) lieferten. Das zur Lösung dienende Wasser hatte einen Vergleichswert von 71,8 dyn/cm. So-



⁺ HOFFMANN, H.: Über Derivate der SB-Halbesten als Detergentien mit mildder Hautwirkung.

Zschr. Fette, Seifen 65, 749 ff (1963)

mit ist die Oberflächenaktivität der SB-Produkte durchaus gut. Eine zweite Untersuchungsreihe befaßte sich mit der Waschwirkung. Der Anschaulichkeit wegen wurde bei der Feinwäsche die Waschkraft der Wirkungsstärke des Na-TPS (Tetrapropylenbenzolsulfonat) in Prozenten gegenübergestellt. Es wurden jeweils eingesetzt; 0,75 g 100%ige waschaktive Substanz/l, ferner 0,3 g Napyrophosphat und 0,3 g Na-tripolyphosphat als Builder. Der pH-Wert betrug etwa 7. Gewaschen wurde über 20 Minuten bei 30°C mit 20-minütigem Nachspülen. Die Waschwirkung der Monoäthanolamid-SB-Produkte stieg vom ungesättigten Undecylensäure-Produkt mit 57 % der Waschwirkung des TPS über das Laurin-, Myristin-, Palmitin- bis zum Stearinsäure-Derivat mit 115 % an. Ähnlich erreichten die Fettalkohol-SB-Produkte von C₁₂-C₁₄ 64 %, von C₁₆-C₁₈ 112 % der Waschwirkung des Na-TPS. Die unterschiedlich äthoxylierten SB-Fettalkohol-Produkte zeigten eine Waschwirkung von 99,5 % bis 148 %, das anäthoxylierte Alkylolamid-Produkt von etwa 60 %. Die Waschwerte des TPS werden also durch die meisten Produkte erreicht bzw. sogar weit übertroffen. Zur Prüfung der Reizwirkung diente ein Kaninchenaugen-Test in Anlehnung an die Bewertung nach NEUMANN und AALBERS. Für die eine Gruppe von Produkten wurde als Vergleichssubstanz Kokosfettalkoholsulfat gleich 100 % Reizeffekt gewählt; dabei wurden folgende Werte in Prozenten erhalten: Kokosfettalkoholsulfat 100, Undecylensäure-polydiäthanolamid 85, Undecylensäure-monoäthanolamid 24, Laurinsäure-monoäthanolamid-SB-Produkt 42, Undecylensäure-monoäthanolamid-SB-Produkt 19. In einer zweiten Test-Serie wurden nach DRAIZE 20%ige Lösungen eingesetzt. Hervorzuheben sind die sehr niedrigen Werte bei dem SB-Fettalkohol-Produkt mit drei Äthoxyl-Gruppen, dem anäthoxylierten Alkylolamid-Produkt und dem Laurin- und Undecylen-monoäthanolamid-Produkt. Die Werte für Lauryläthersulfat liegen dagegen vergleichsweise relativ hoch. Diese Übersicht über die Reizstärke verschiedener Tenside zeigt die im Vergleich zu den üblichen Alkylsulfaten und Alkyläthersulfaten bei weitem größere Hautfreundlichkeit der SB-Produkte, was auch von SASS (1963)[†] bezeugt wird, obwohl Laurin- und Undecylensäure keine allzugroße Verträglichkeit erwarten lassen. Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse des DRAIZE-Testes mit den nach dem Saccharase-Hemmtest erhaltenen Werten soll eine Tabelle zeigen; dabei bedeuten große Hemmwerte starke Hautreizung und umgekehrt.

[†] SASS, Ch.: Neue Waschrohstoffe und Alkylolamide in flüssigen Produkten.
Zschr. Seifen, Öle, Fette, Wasche 89,
855 (1963)

Tabelle nach HOFFMANN (1963)

Saccharase-Hemmung in %

Lauryläthersulfat	98
SB-Fettalkohol-Produkt (C ₁₂₋₁₄)	87
SB-Fettalkohol-Produkt (C ₁₂₋₁₄) bei 1-2 Äthoxyl-Gruppen	34
SB-Fettalkohol-Produkt (C ₁₂₋₁₄) bei 3 Äthoxyl-Gruppen	3
Anäthoxyliertes Alkylolamid-SB-Produkt	0,5
Laurinsäure-monoäthanolamid-SB-Produkt	1
Undecylensäure-monoäthanolamid-SB-Produkt	0,5

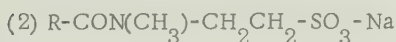
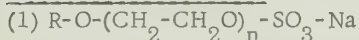
(HOFFMANN, 1963).

Über Waschmitteluntersuchungen mit einem modifizierten Saccharase-Hemmverfahren durch die Firma Ondal GmbH, Darmstadt, berichtet WILMSMANN (1963)[†]. Mit 0,01 m Lösungen ergab der Test folgende Werte:

Prüfsubstanz	ml Lösung:	2,	5,	10
Na-Dodecylbenzolsulfonat		100	100	100
Na-Laurylsulfat		100	100	100
Laurylsulfat, Monoäthanolaminsalz		95	100	100
Na-Lauryldiglykoläthersulfat (1)		92	98	100
Na-Kokosfettsäure-methyltaurid (2)		68	78	95
Na-Laurylpentaglykoläthersulfat		0	30	80
Kokosalkohol-Sulfobernsteinsäurehalbester		10	15	20
Fettsäure-Eiweißkondensat		0	0	0

Tabelle nach WILMSMANN (1963).

Da sich bei anionaktiven Detergentien das Maximum der Hautschädigung bei C₁₂ und C₁₄ auch im üblichen Saccharase-Hemmtest abzeichnet, eine strenge Beziehung zwischen Saccharase-Hemmung und der Reizwirkung im Ka-



[†] WILMSMANN, H.: Die Hemmung der Saccharase-Aktivität als Maß für die physiologische Verträglichkeit anionaktiver Tenside.

Zschr. Fette, Seifen 65, 958 ff (1963)

ninchenaugen-Test aber dennoch nicht zu bestehen scheint, beschreibt der Verfasser eine Weiterentwicklung der Saccharase-Bestimmungsmethode mit zusätzlicher Prüfung der Zeitabhängigkeit der Hemmwerte und Mitverwendung von Bezugstensiden. Um auch aus verschiedenen Meßreihen zu vergleichbaren Werten zu kommen, kann man für die Bezugstenside einen bestimmten prozentualen Hemmwert willkürlich festsetzen und die Hemmwerte der Prüfung darauf umrechnen, wie dies unten für einige Detergentien geschehen ist. Bei den stark fermentwirksamen Tensiden wird hier Na-Dodecylbenzolsulfonat, bei den schwach fermentwirksamen Na-Laurylsulfat als Bezugssubstanz genommen; bei einem angenommenen Bezugs-Hemmwert von 90 % erhält man folgende korrigierte Werte, die die Aufstellung von Hemmwert-Reihenfolgen mit einer gleichen Folge von Reizwerten im Läppchen- und Kaninchenaugen-Test ermöglichen.

Hemmwerte stark fermentwirksamer Tenside.

(0,5 ml der 0,01 m Tensidlösung pro g INVERTIN "Merck")

Tensid	H(%)	H _{korrt.} (%)
Na-Dodecylbenzolsulfonat	95,3	90,0
Tetrapropylenbenzolsulfonat	65,9	62,0
Na-Hexadecylsulfonat	61,7	58,4
Na-Laurylsulfat	1,8	1,7

Hemmwerte schwach fermentwirksamer Tenside.

(2,0 ml der 0,01 m Tensidlösung pro g INVERTIN "Merck")

Tensid	H(%)	H _{korrt.} (%)
Na-Laurylsulfat	99,0	90,0
Na-Lauryldiglykoläthersulfat	96,6	88,0
Na-Lauryldiglykoläthersulfat mit 1,5 % eines speziellen Sulfobernsteinsäurehalbesters	94,0	85,5
Na-Lauryldiglykoläthersulfat mit 1,5 % eines Fettsäure-Eiweißkondensats	94,0	85,5
Spezieller Sulfobernsteinsäurehalbester	5,4	4,9
Fettsäure-Eiweißkondensat	5,4	4,9

Tabelle nach WILMSMANN (1963).

Eine Übereinstimmung des Saccharase-Hemmtestes mit der physiologischen Verträglichkeit von Tensiden zeigt sich, so berichtet WILMSMANN (1963)

weiter, auch nach der Methode von AALBERS (1963)⁺. Nach ihm werden die Reizwerte im Kaninchenaugen-Test, als NaL-Zahl (standardisiert auf eine 25%ige Lösung von Na-Laurylsulfat mit einer NaL-Zahl von 10) ausgedrückt; sie beträgt für Na-Laurylsulfat 10,0, Na-Lauryldiglykoläthersulfat etwa 3-5, ein Gemisch von Aminsalzen von Lauryldiglykoläthersulfat etwa 5,2 und ein Gemisch aus Na-Lauryldiglykoläthersulfat und dem Monoäthanolaminsalz eines Alkylarylsulfonats etwa 12-13 (WILMSMANN, 1963).

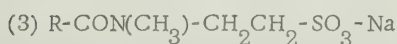
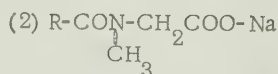
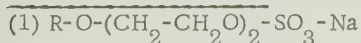
SCHOLZ (1963)⁺⁺ untersuchte speziell die Augenverträglichkeit folgender Waschrohstoffe:

Produkt A = Lauryldiglykoläthersulfat-Na (rein) (1),

Produkt B = Kokosfettsäuresarkosid-Na (technisch) (2),

Produkt C = Kokosfettsäuremethyltaurid-Na (technisch) (3).

Produkt A und C waren bereits von der Firma Ondal, Darmstadt, im Saccharase-Test geprüft worden. Je 0,05 ml der 8-, 2-, 1- und 0,5%igen Lösungen wurden bei jeweils drei Kaninchen an einem Auge appliziert und die Symptome nach 2, 4, 6, 8, 10, 12, 24, 48, 72 und 96 Stunden registriert. Produkt A zeigte in 8%iger Lösung eine zeitlich nahezu parallel verlaufende Rötung und Schwellung der Conjunctiva; eine 2%ige Lösung reizte schon relativ wenig, bei 0,5 % trat keine Reaktion mehr auf. Bei Produkt B überdauerte bei einer Konzentration von 8 % die Rötung die Schwellung wesentlich. Produkt C verhielt sich ähnlich, wobei bei fallender Konzentration die Schwellung bedeutend schneller wich als die Rötung. Der Vergleich dieser Produkte bei einer praxisnahen Konzentration von 2 % zeigt, daß A nur geringe, innerhalb weniger Stunden abklingende Symptome in Form leichter Rötung und Schwellung macht. Die Produkte B und C unterscheiden sich deutlich; vor allem C hat eine wesentlich längere Reizwirkung im Gegensatz zu den Resultaten der Firma Ondal, wo das Kokosfettsäuremethyltaurid in der Hautfreundlichkeit noch vor dem Lauryldiglykoläthersulfat steht. Inwieweit sich jedoch die Verunreinigung der obigen Prüfsubstanzen ausgewirkt hat, wäre zu klären. Stellt man nun die Intensität der Symptome nach 24 Stunden der Konzentration gegenüber, so zeigt das Produkt A schon bei einer durchaus üblichen Konzentration von 4 und 2 % keine Symptome mehr. B hat bei einer niedrig liegenden Kurve für die Schwellung eine steil abfallende Kurve der Rötung.



⁺ AALBERS, G.: Persönliche Mitteilungen von -,
Chemy, Bodegraven/Holland

in Zschr. Fette, Seifen 65, 962 (1963)

⁺⁺ SCHOLZ, J.: Augenverträglichkeit kosmetischer Waschmittel.
Zschr. Ästh. Medizin 12, 345 ff (1963)

tung, d. h. bei Verdünnung erfolgt rasche "Entgiftung". Auch hier unterscheidet sich C deutlich gegenüber B. Die Produkte A, B und C schädigten auch in höheren Konzentrationen Hornhaut und Ciliarkörper der Kaninchen nicht; dabei ist zur Bewertung der Resultate und zu ihrer möglichen Übertragung auf den Menschen zu sagen, daß das Kaninchenauge in der Empfindlichkeit dem menschlichen entspricht (SCHOLZ, 1963). Die Reizwirkung auf die Conjunctiva von Kaninchen verglich LAMMERS (1961)⁺ mit der hämolysierenden Wirkung einiger Netzer und ihrer wachstumshemmenden Kraft auf physiologische Mundkeime. Er fand eine weitgehende Parallelität der Eigenschaften.

Untersuchungsergebnisse der biologischen Wirkungen einiger Netzer.

Tabelle nach LAMMERS (1961)

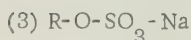
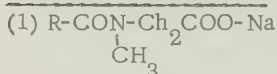
		A	B	C
Laurylmediolan (1)	1:	400	2000	4000
Hostapon KA (2)	1:	600	2500	8000
Texapon Z (3)	1:	1000	4000	12000

A = Verdünnung, die an der Conjunctiva des Kaninchens noch deutliche Reizungen bewirkt,

B = Endtiter der Hämolysen einer 5%igen Aufschwemmung von Hammelblutkörperchen,

C = Endtiter der Bakteriostase (*Streptococcus salivarius*).

Die Ergebnisse zeigen den Anstieg der Reizwirkung von Laurylmediolan über Hostapon KA zum Texapon Z und entsprechend auch die Zunahme der hämolysierenden Eigenschaften und der bakteriostatischen Wirkung. Diese Funktionen sind also konzentrationsabhängig. Daneben wurden auch Studien über das Haftvermögen angestellt; dieses ist von der Art des Netzers abhängig. So haftet Texapon stärker an Protein als Hostapon KA, dieses stärker als Laurylmediolan (LAMMERS, 1961). Ganz ähnliche Tenside untersuchten SCHNEIDER und HARTZ (1960)⁺⁺ auf die Beeinflussung der Alkalineutralisationsfähigkeit



⁺ LAMMERS, T.: Biologische Wirkungen oberflächenaktiver Stoffe in Zahnpasten. Zschr. Fette, Seifen 63, 629 (1961)

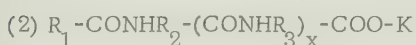
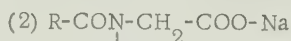
⁺⁺ SCHNEIDER, W. und D. HARTZ: Zur Prüfung der Waschwirkung von Waschmittelrohstoffen und ihres Einflusses auf die Alkalineutralisationsfähigkeit der menschlichen Haut.

Zschr. Derm. Woschr. 142, 730 ff (1960)

der Haut und verglichen sie mit der Reinigungswirkung der geprüften Stoffe:

Texapon N 25	Na-Fettalkoholsulfat, oxyäthyliert, etwa 28%ig
Texapon HW-Paste	Fettalkoholsulfatgemisch mit anorganischen Salzen, etwa 30%ig
Marlopon C	Triäthanolaminalkylarylsulfonat, etwa 60%ig
Hostapon KM hochviskos	kombiniertes Fettsäurekondensationsprodukt
Hostapon KA pulverisiert	Na-Salz von Fettsäure-Oxäthansulfosäure (1)
Mediolan KA	Na-Salz von Fettsäure-Sarkosin-Kondensationsprodukten (2)
Lamepon 4 BC	Eiweißfettsäurekondensationsprodukt (3)

Die Unterarmbeugen zehn hautgesunder Versuchspersonen wurden mit Hilfe einer Wasserglocke bei 150 Umdrehungen/Minute mit 15 ccm einer 1%igen Waschmittellösung bei 20°C gewaschen und anschließend drei Minuten unter Kaltluft getrocknet. Die Test-Methodik entspricht der von TRONNIER und BUSIUS (1959)[†] beschriebenen Modifikation der BURCKHARDT'schen Alkalineutralisationsprobe. Die gefundenen Werte wurden jeweils auf die unbehandelte Haut = 1 bezogen. Während es sich bei den Bezugswerten für die erste Neutralisation um die absoluten Zeitwerte handelt, wurde für die Gesamtneutralisation bei den Präparaten, bei denen es zwischen der zweiten und dritten Neutralisation als Ausdruck einer tiefergehenden Schädigung zu einem Abfall der Zeiten gekommen war, die Differenz zwischen zweiter und dritter Neutralisation zusätzlich den gesamten Neutralisationszeiten zugeschlagen, anderenfalls sich bei der Beurteilung der Gesamtneutralisationszeit im Vergleich zur Waschwirkung zu günstige Werte ergäben. Es darf angenommen werden, daß diese Korrektur das Ausmaß des ungünstigen Einflusses noch nicht völlig ausgleicht.



[†] TRONNIER, H. und H. BUSIUS; Hautschutzmittelpfung unter besonderer Berücksichtigung der Testung von betrieblich verwendbaren Waschmitteln.

Zschr. Berufsderm. 7, 274 ff (1959)

Alkalineneutralisationszeiten und Reinigungswirkung einiger Tenside.
(Korrigierte Werte mit Ausrufezeichen)

Tabelle nach SCHNEIDER und HARTZ (1960)

Präparat	pH-Wert	Gesamt- neutrali- sations- zeit	1. Neutra- lisation	Reini- gungs- wirkung
0) unbeh. Haut	-	1	1	1
1) Texapon N 25	5,65	1,72 !	2,35	2,49
2) Texapon HW-Paste	8,6	1,70	2,52	2,38
3) Marlopon C	7,5	1,63 !	1,58	3,09
4) Hostapon KM UV	6,7	1,43	1,75	2,77
5) Hostapon KA pulv.	7,0	1,35	1,73	2,72
6) Mediolan KA	6,0	1,86	2,19	3,12
7) Lamepon 4 BC	5,65	1,74	2,24	2,19
8) Aqua dest.	6,0	1,34	1,61	1,53
9) Schmierseife	10,35	2,29 !	2,96	3,14

Auffallend ist die starke Verlangsamung der Alkalineneutralisation bei den Mediolan- und Texapon-Produkten im Vergleich zum Hostapon (SCHNEIDER und HARTZ, 1960). Wie schon früher erwähnt, kann ein Tensid nur dann eine Reizung des Gewebes auslösen, wenn es die Hornschicht durchdringt. Es soll daher noch eine Betrachtung über die Hautpermeabilität nach Einwirkung verschiedener Waschrohstoff-Gruppen folgen. BETTLEY (1965)[†] prüfte an isolierter menschlicher Epidermis:

	pH
K-Caprylat	9,2
K-Laurat	8,7
K-Oleat	9,3
Na-Laurylsulfat	7,7
Na-Dodecylbenzolsulfonat	9,2
Na-Laurylsarcosinat	8,1
Na-Laurinsäuremonoäthanolamid-Sulfobernsteinsäure	8,0
Na-Laurinsäuremonoisopropanolamidpolyglykol-Sulfobernsteinsäure	6,7
Na-Laurylpolyglykol-Sulfobernsteinsäure	6,1

[†] BETTLEY, F. R.: Der Einfluß von Detergentien und oberflächenaktiven Stoffen auf die Hautpermeabilität.

Zschr. Brit. J. Derm. 77, 98 ff (1965)

Als Maß für die Beeinflussung der Hautpermeabilität diene die unterschiedliche Permeation von Natriumchlorid bzw. Kaliumchlorid. Es fällt die starke Aktivität der Laurylseife auf (Permeation von ca. 88 % des zugesetzten Elektrolyts); sie ist bedeutend größer als bei der Oleatseife (ca. 18 %), während das Na-Caprylat nur eine Rate von ca. 5 % erreicht. Na-Laurylsulfat und Na-Dodecylbenzolsulfonat zeigen eine beträchtliche, etwa gleich starke Permeationsrate von etwa 50 % des Elektrolyts. Die Na-Laurinsäuremonoäthanolamid- und Na-Laurylpolyglykol-Sulfobernsteinsäureprodukte erreichten eine Rate von 50 - 60 %, während die Na-Laurinsäuremonoisopropanolamidpolyglykol-Sulfobernsteinsäure kaum eine Änderung der Permeabilität hervorrief. Ebenso ist das Na-Laurylsarcosinat fast inaktiv. Eine direkte Beziehung zwischen dem pH-Wert der Substanz und der Permeabilitätsänderung zeigte sich also nicht. Auch die Oberflächenspannung ergab keine klare Übereinstimmung. So senkten die in der Permeationswirkung so differierenden Na-Caprylat- und Na-Laurat-Seifen die Oberflächenspannung fast im gleichen Maß (BETTLEY, 1965).

Schon bei der Darstellung der Alkalineutralisationsversuche von WERDELMANN (1958)⁺ wurde auf die Beziehung zwischen Konstitution der Fettsäurederivate und ihren Eigenschaften hingewiesen. Zur genaueren Ermittlung dieser Konstitutionsabhängigkeit prüfte obiger Autor homologe Reihen analysereiner K-Seifen und Na-Alkylsulfate mit einer modifizierten BURCKHARDT'schen Methode auf ihre Beeinflussung der Alkalineutralisationszeit. Die aus je 30 Einzelmessungen gemittelten Werte zeigen, daß, wie auch die Na-Alkylsulfate, die K-Salze der Fettsäuren von C₈ mit 52 sec. abnehmend über C₁₀ (38 sec.) bis C₁₂ mit 33 sec. die Neutralisationszeit der Haut gegenüber dem Wasserwert senken, während von C₁₄ mit 35 sec. über C₁₆ (54 sec.) zu C₁₈ mit 67 sec. eine sprunghafte Zunahme der Neutralisationszeiten stattfindet. Das ungesättigte, wasserlösliche K-Oleat gab einen entsprechend höheren Wert (73 sec.). Bei der Betrachtung des eigenartigen Verhaltens der homologen Reihen fällt auf, daß sich einige durch die Oberflächenaktivität der Verbindungen bedingte Qualitäten wie das Tauchnetzvermögen und die Waschkraft reziprok zur Beeinflussung der Alkalineutralisationszeit verhalten (WERDELMANN, 1958). Das Netzvermögen homologer Na-Alkylsulfate von C₈ bis C₁₈ in destilliertem Wasser wurde von GÖTTE (1954)⁺⁺ geprüft. Der Netzeffekt ist ausgedrückt durch die Menge an Alkylsulfat in g/l, die notwendig ist, um ein Testgewebe in 100 Se-

⁺ WERDELMANN, B.: Untersuchungen zur Hautwirksamkeit moderner Körperreinigungsmittel: Pufferkapazität und Hautreaktion. Zschr. Berufsderm. 6, 250 ff (1958)

⁺⁺ GÖTTE, E.: Die Eigenschaften der Salze primärer unverzweigter Alkylsulfate und ihrer Lösungen im Hinblick auf ihren technischen Einsatz. Zschr. Fette, Seifen 56, 674 f (1954)

kunden durchzunetzen. Es ergibt sich eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Logarithmus der g/l-Werte und der Kohlenstoff-Anzahl mit einem scharfen Minimum bei C₁₃ und einem Maximum der Konzentration bei C₈; dazwischen in aufsteigender Reihenfolge: C₁₄, C₁₂, C₁₆, C₁₈ und C₁₀. Mit demselben Tensid führte der Verfasser an mit Olivenöl geschmälzten Wollgarn Waschversuche über fünf Minuten durch. Eine Entfettung von nahezu 100 % wird hier mit C₁₄- und in etwa auch C₁₂-Verbindungen schon bei Konzentrationen von ca. 1 g/l erreicht. Mit C₁₆-Verbindungen erhält man bei 2 g/l nur eine 70%ige Entfettung. Das Na-Decylsulfat mit der geringsten Waschwirkung besitzt bei dieser Konzentration nur eine 10%ige Entfettungskraft (GÖTTE, 1954). Im Rahmen der Untersuchungen homologer Tensidreihen gelangten in den Experimenten von KRÖPER (1937)⁺ über die Dialysierfähigkeit an halbdurchlässigen Membranen zur Untersuchung:

1) Fettalkoholsulfonate

Cyclanon L (Palmkernölbasis)

" O (Ölsäurebasis)

2) Fettsäurekondensationsprodukte

Igepon 702 K)

" KT) Palmkernölbasis

" T

" AP

Die elektrolytfrei gemachten Produkte wurden, um den Einfluß der Elektrolyte auf die Dialysierfähigkeit zu bestimmen, mit jeweils der gleichen Menge Elektrolyt versetzt. Je 100 ccm der Lösungen wurden mehrmals gegen 200 ccm Wasser dialysiert. Die Volumenzunahme wurde gemessen und in beiden Flüssigkeiten der alkohollösliche wie auch der alkoholunlösliche Trockenrückstand bestimmt. Das Ergebnis bei den Fettalkoholsulfonaten und Fettsäurekondensationsprodukten zeigt die mit abnehmender Molekulargröße der Fettsäuren steigende Dialysierfähigkeit der Tenside (KRÖPER, 1937). Die Wasseraufnahme der Haut nach Einwirkung homologer Alkylsulfate und Na-Seifen von C₈-C₁₈ untersuchten SZAKALL und SCHULZ (1960)⁺⁺. Die pH-Werte lagen für die Sei-

⁺ KRÖPER, H.; Über das Verhalten der Lösungen von Seifen und Netzmitteln an halbdurchlässigen Membranen.

Zschr. Fette, Seifen 44, 300 f (1937)

⁺⁺ SZAKALL, A. und K. H. SCHULZ; Die Permeation von Fettalkoholsulfaten und Natriumseifen definierter Kettenlänge (C₈-C₁₈) in die intakte menschliche Haut, ihr Zusammenhang mit den Reizwirkungen.

Zschr. Fette, Seifen 62, 174 (1960)

fen zwischen 7,5 und 8,3, für die Na-Alkylsulfate zwischen 5,5 und 6,0. Die höchsten Permeationsraten wurden nach Einwirkung von C_{12} -Alkylsulfat gemessen. Hierauf folgten mit abnehmender Wirksamkeit C_{14} -, C_{10} -, C_{16} -Alkylsulfat. C_8 - und C_{18} -Verbindungen hatten kaum Einfluß auf die Wasseraufnahme. Auch bei den Na-Seifen begann die Permeationssteigerung bei der C_{10} -Verbindung, die maximale Wirkung war bei der C_{12} -Seife erreicht. C_{14} und C_{16} liegen wieder niedriger und C_{18} nähert sich dem reinen Wasserwert. Die einzelnen Verbindungen verhalten sich hinsichtlich Permeationswirkung und Hautreizwirkung gleichsinnig; Stoffe mit der stärksten Reizwirkung wie Na-Laurat und Na-Dodecylsulfat zeigten auch die höchsten Permeationsraten für Wasser (SZAKALL und SCHULZ, 1960). Im Zusammenhang mit den Dialysiersversuchen sind die Untersuchungen von GÖTTE (1950)⁺ über den Einfluß von Kolloidelektrolyten auf die Quellung von Stierhautepidermis bedeutsam. Es wurden für die homologen Reihen der Na-Seifen und Na-Alkylsulfate die Mindest-Konzentrationen ermittelt, die eine unterschiedliche Quellung der Epidermisschichten und damit eine Irritation hervorrufen. Das Ergebnis zeigt eine Abnahme der Mindestkonzentration für differenzierte Quellung mit zunehmender Kohlenstoffatom-Anzahl. Das Auftreten des Maximums an Reizung bei 12 C-Atomen steht nicht im Widerspruch dazu, da, wie oben bei KRÖPER, 1937, gezeigt, die Hautreizung mit der Fähigkeit der Waschmittelionen zur Permeation, d. h. mit sinkender Molekulargröße wächst. Die unterschiedliche Quellung bleibt jedoch bei Zusatz von Kation- oder Nichtionogen-Seifen aus (GÖTTE, 1950). Auch der epikutane Test von EMERY und EDWARDS (1940)⁺⁺ mit 0,0225 n Na-Alkylsulfaten und Na- und K-Seifen von C_8 bis C_{18} zeigte, daß die C_{12} - und in geringerem Maß die C_{14} -Verbindungen die größte Reizwirkung besitzen. Die C_8 -, C_{10} - und C_{16} -Verbindungen zeigten eine bedeutend geringere Irritationswirkung, während die C_{18} -Verbindungen nur in Form der K-Seife eine gewisse Hautwirkung ergaben. Die Versuche ergaben außerdem, daß Na-Alkylsulfat weniger die Haut reizt als Na- oder noch gravierender K-Salze der entsprechenden, gesättigten Fettsäuren (EMERY und EDWARDS, 1940).

Auch SCHULZ und ROSE (1957)⁺⁺⁺ prüften im Lappchentest Na-Seifen und

⁺ GÖTTE, K.: Der Einfluß von Kolloidelektrolyten auf die Quellung isolierter Epidermis. Zschr. Kolloid-Z. 117, 42 ff (1950)

⁺⁺ EMERY, B. E. und L. D. EDWARDS: Die Pharmakologie von Seifen; III. Die Reizwirkung von Natriumalkylsulfat auf menschliche Haut. Zschr. J. Amer. Pharmac. Assoc. 29, 254 (1940)

⁺⁺⁺ SCHULZ, K. H. und G. ROSE: Untersuchungen über die Reizwirkung von Fettsäuren und Alkylsulfaten definierter Kettenlänge auf die menschliche Haut. Zschr. Arch. f. klin. u. exp. Derm. 205, 254 ff (1957)

Alkylsulfate von C_8 bis C_{18} auf ihre Irritationswirkung. Die pH-Werte lagen für die Na-Seifen zwischen 7,5 und 8,3 und für die Na-Alkylsulfate zwischen 5,5 und 6,0. Wie bei EMERY und EDWARDS, 1940 findet sich die stärkste Reizwirkung bei den C_{12} -Verbindungen. Nach der Abnahme der Hautreizung geordnet ergibt sich folgende Reihe für

Na-Seifen:

C_{12} , C_{14} , C_{10} - C_8 , C_{16} , C_{18} : ohne Reaktion

Na-Alkylsulfate:

C_{12} , C_{14} , C_{10} , C_8 - C_{16} , C_{18} : ohne Reaktion

Während aber EMERY und EDWARDS, 1940 mit den Seifen häufiger Reizungen erhielten als mit den Na-Alkylsulfaten gleicher Kettenlänge, sahen obige Autoren bei Verwendung von 0,1 % Na-Laurat an 20 Probanden nur 3 positive Reaktionen, bei Na-Dodecylsulfat jedoch 9. Bei der Konzentration von 0,25 % reagierten von 25 Probanden 10 auf Na-Laurat und 17 auf Na-Dodecylsulfat. Ähnlich waren die Verhältnisse bei den C_{10} - und C_{14} -Ketten (SCHULZ und ROSE, 1957). Als Ergänzung soll den Untersuchungen über die Hautreizwirkung noch eine Studie von BLAICH (1961)[†] über die Abhängigkeit des eiweißdenaturierenden Effekts von der Kettenlänge einer homologen Reihe von Na-Alkylsulfaten folgen, wobei als Modellsubstanz Eier-Albumin diente. Das Ergebnis zeigt, daß die Denaturierung bei einer Kettenlänge von 12 C-Atomen am stärksten ist. Ebenfalls noch stark wirksam ist die C_{14} -Verbindung, während mit steigender bzw. sinkender C-Atom-Anzahl kaum noch eine Eiweiß-Denaturierung feststellbar ist. Somit läuft die Stärke der Denaturierung mit der Stärke der Hautreizung, wie oben dargestellt, parallel (BLAICH, 1961). Wie auch in den vorangegangenen Arbeiten ist der deutliche Knickpunkt in der Gegend der C_{12} -Verbindung zu beobachten.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Übersicht über die Wirkungen der waschaktiven Substanzen auf die menschliche Haut zeigt die Vielfalt der Wechselbeziehungen, wie pH-Wertänderung, Änderung der Neutralisationsfähigkeit der Haut, Quellung, Entfettung, Entzug der wasserlöslichen Inhaltsstoffe, Hautirritation, Benetzung, Adsorption von Tensiden, Proteinbindung und Denaturation. Untersuchungen über die unterschiedliche Wirkungsstärke spezieller Waschmittel-Aufbaustoffe schließen sich an. So zeigten die Ergebnisse der Waschversuche von SCHNEIDER, HOFFMANN und HATTON (1954) eine relativ geringe Hautbeeinflussung durch Alkylsulfonate und Alkylsulfate. Stärkere Erscheinungen ergaben sich nach Alkylarylsulfonaten

[†] BLAICH, W.: Grenzflächenaktive Stoffe in Medizin und Kosmetik.

Zschr. Fette, Seifen 63, 625 (1961)

und nach Alkylphenolpolyglykoläthersulfat. PEUKERT (1950) und KUCHINKA (1950) erhielten ähnliche Resultate gleichfalls in Waschversuchen. Seifen und Alkylsulfonate waren relativ reizlos. Eine mittlere Verträglichkeit wiesen Alkylarylsulfonate und Alkylsulfate auf. Besonders aggressiv war jedoch ein Alkyl-naphthalinsulfonat. MEINICKE (1960) zeigte die Reizlosigkeit eines Fettsäure-Eiweißkondensats am Kaninchenauge. Als bedeutend aggressiver folgten ein Alkylsulfat und ein Alkylarylsulfonat. HOFFMANN (1963) stellte im Kaninchen- augen- und Saccharase-Hemm-Test die Indifferenz der Sulfobernsteinsäure-Produkte und besonders der Alkylolamid-Sulfobernsteinsäure-Produkte heraus. Die Sulfobernsteinsäure-Fettalkohol-Produkte waren weniger indifferent, wobei jedoch mit zunehmender Anzahl der Äthoxyl-Gruppen die ungünstigen Werte schwanden. Die Untersuchungen von WILMSMANN (1963) nach dem Saccharase-Hemmverfahren zeigten die sehr günstigen Eigenschaften der Fettsäure-Eiweißkondensate und Sulfobernsteinsäure-Produkte. Ebenfalls noch günstig waren die Werte für Waschmittel-Gemische, die obige Substanzen als Bestandteile enthielten. Alkyläthersulfate und zunehmend Alkylsulfate und Alkylarylsulfonate hatten hohe Hemmwerte, d.h. sie waren stark hautreizend. Andererseits ist zu bedenken, daß, wie SCHNEIDER und HARTZ (1960) zeigen konnten, gerade die Alkylarylsulfonat-Produkte eine hohe Reinigungswirkung haben, während zum Beispiel die Fettsäure-Eiweißkondensate nur eine geringe Waschkraft besitzen. Sulfobernsteinsäure-Produkte dagegen haben neben einer geringen Reizwirkung eine im allgemeinen gute Waschwirkung, wie HOFFMANN (1963) in seinen Versuchen feststellte. Es folgt eine Betrachtung über die Beziehung zwischen Konstitution der Tenside und ihren Eigenschaften. Auffallend bei den homologen Tensid-Reihen ist der scharfe Knickpunkt bei 12 (13) C-Atomen entsprechend dem Minimum bzw. Maximum einer Eigenschaft. So fanden sich hier die maximale Senkung der Alkalineutralisationszeit (WERDELMANN, 1958), das Maximum des Netzvermögens und der Waschkraft (GÖTTE, 1954), die maximale Permeationswirkung (SZAKALL und SCHULZ, 1960) und Hautirritation (EMERY und EDWARDS, 1940; GÖTTE, 1950; SCHULZ und ROSE, 1957), das Maximum der Denaturation (BLAICH, 1961). Zusammenfassend ist zu sagen, daß sich zwar eine gewisse Rangordnung für die Hautwirksamkeit der Tenside herausbildet, es darf aber nicht übersehen werden, daß die einzelnen Untersuchungsmethoden nur Detailfragen der Hautbeeinflussung zu klären suchen.

In diesem Sinne unterzog der Verfasser folgende heute gebräuchliche Waschmittel-Aufbaustoffe dem BURCKHARDT'schen Alkaliresistenztest:

Gliederung der in Test I und II verwandten anionaktiven Netzmittel.

Hydrophobe Gruppe	Hydrophile Gruppe	Substanz
I $C_{12}H_{25}$ 	$SO_3^- Na^+$	n-Dodecylbenzolsulfonat, Na-Salz pH 9,5
II $C_{12}H_{25}^-$	$SO_3^- Na^+$	Alkylsulfonat, Na-Salz (Schwerpkt. $C_{12}-C_{14}$) pH 9,3
III $C_{12}H_{25}^-$	$O-SO_3^- Na^+$	Fettalkoholsulfat, Na-Salz (Schwerpkt. $C_{12}-C_{14}$) pH 6,9
IV $C_{12}H_{25}-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$	$O-SO_3^- Na^+$	Kokosalkoholdiglykoläther- sulfat, Na-Salz pH 5,5
V Gemisch von 4) unter Zusatz von $\begin{array}{c} CH_2-CO-(OC_2H_4)_{4-6}-OC_2H_4-NH-CO-C_{11}H_{23} \\ \\ CH- \\ \backslash \end{array}$	$COO^- Na^+$ $SO_3^- Na^+$	Fettsäurealkylolamidsulfobern- steinsäurehalbester, Na-Salz pH 5,2

Die letzte Verbindung hat wahrscheinlich obigen Aufbau. Dabei bleibt es unklar, wo die Gruppe $SO_3 Na$ genau ist. Dabei bleibt es weiterhin unklar, wieviel Äthylenoxyd-Gruppen in der Verbindung enthalten sind, welches Alkylolamid und welche Säure verwendet wird. Die Formel stellt also nur den Typ einer solchen Verbindung dar.

VI $C_{12}H_{25}$ 	$SO_3^- Na^+$	n-Dodecylbenzolsulfonat, Na-Salz
und $C_{12}H_{25}^-$	$O-SO_3^- Na^+$	Fettalkoholsulfat, Na-Salz

Alle Lösungen enthalten eine waschaktive Substanz von $650 - 700 \cdot 10^{-4}$ Mol/100 g.

Bei der Feststellung der Wasserstoffionenkonzentration der Tenside ist zu berücksichtigen, daß bei diesen Messungen Schwankungen möglich sind bedingt einerseits durch die hochviskösen und chemisch kompliziert aufgebauten Prüfsubstanzen selbst andererseits durch die Fehlerbreite des elektrischen pH-Meters (Radiometer-Universal-pH-Meter Modell PHM 22, Copenhagen).

Versuchsbeschreibung zu Test I.

Als Untersuchungsort diente ein heller, aber nicht "besonnter" Raum, um eine Summationswirkung durch Lichtreize auszuschalten, worauf SCHNEIDER, HOFFMANN und HATTON (1954)[†] besonders hingewiesen haben.

Der Test wurde an den beiden Unterarmbeugeseiten weiblicher Versuchspersonen ausgeführt, wobei die Haut der Arme frei von pathologischen Veränderungen war. Die Unterarme waren nach Angaben der Testpersonen allgemein 5 bis 6 Stunden zuvor zuletzt einer Waschung unterzogen worden; Salben oder sonstige Medikamente waren auf diesem Hautgebiet nicht zur Anwendung gekommen. Die Unterarmbeugeseite wurde deshalb als Testfläche gewählt, da der Unterarm neben der Hand am häufigsten den alltäglichen Waschbelastungen ausgesetzt ist, die Beugeseite des Unterarms aber deshalb, weil sie in ihrer allgemeinen Reaktionslage - unter anderem bedingt durch ihre Hornhautdicke - etwa Gesicht, Hals, Brust entspricht, also wiederum Hauptgebieten des alltäglichen Waschgeschehens. Ein zweiter Grund lag in der praktischen Durchführung des Tests selbst. Die Glasblöcke ließen sich leichter auf der Beugeseite als auf der Streckseite aufsetzen und halten. Das Alter der Testpersonen lag zwischen 18 Jahren und 90 Jahren, wobei sich die Hauptzahl in einem Alter zwischen 51 und 79 Jahren befand.

Im einzelnen wurde so vorgegangen, daß auf jeder Unterarmbeugeseite derselben Versuchsperson zwei Bezirke von je 45 qcm mit einem Dermatographen begrenzt wurden. Diese wurden so gelegt, daß sie sowohl gegen das Handgelenk wie auch gegen die Armbeuge zu einen gewissen Abstand hielten, da vor allem gegen letztere zu eine veränderte Reaktionslage der Haut sich einstellt, die dann einen Vergleich der beiden Felder und damit einen Vergleich der darauf applizierten Testsubstanzen fragwürdig macht. Auf jedes Feld wurden unmittelbar nacheinander 2 ccm einer der gestellten Substanzen in unverdünnter Form aufgebracht und mit einem Tupfer 2 Minuten eingerieben. Mit dieser mechanischen Beanspruchung durch Reibung und Druck dürfte eine ähnliche Wirkung auf die Haut erzielt werden wie sie beim üblichen Waschvorgang hervorgerufen wird. Es schloß sich eine Einwirkungszeit von 10 Minuten an; sodann wurde mit dem Alkaliresistenztest nach BURCKHARDT begonnen;

Auf den beiden so vorbehandelten Flächen eines Unterarms wurden drei nebeneinanderliegende Felder von 2 x 4 cm Größe mit einem Dermatographen markiert. Zuerst wurde auf jedes Feld 1 Tropfen 1/2 normaler NaOH-Lösung aufgetropft (Tropfengröße ca. 1/30 ccm). Die Tropfen wurden mit einem Glasblock von 2 x 1,5 x 3 cm zugedeckt. Nach 10 Minuten wurde auf dem zweiten

[†] SCHNEIDER, W., H. HOFFMANN u. R. HATTON: Über die Hautreizwirkung von Waschpulvern.

Zschr. f. Haut- u. Geschlechtskrkh. 16, 193 (1954)

und dritten Feld nach Abwischen des ersten Tropfens mit Watte ein zweiter Tropfen Lauge aufgetropft. Nach 20 Minuten wurde nun noch das dritte Feld mit einem dritten Tropfen beschickt. Der dritte Tropfen wurde nach weiteren 10 Minuten abgewischt. In einem beträchtlichen Teil der Fälle erwies es sich als notwendig, über diese drei im BURCKHARDT'schen Alkaliresistenztest vorgesehenen Tropfen hinauszugehen; so konnten bis zum Auftreten der Reaktion (Knötchen, Rötung und kleine Bläschen) bei einer Versuchsperson - Nr. 20 in Test I - 6 Tropfen 1/2 normaler NaOH-Lösung appliziert werden.

In gleicher Weise wurde die andere Unterarmbeugeseite des Probanden der Testung unterzogen, nur mit dem Unterschied, daß auf der zweiten markierten Fläche dieses Unterarms keine Testsubstanz aufgebracht wurde, und die so unvorbehandelte und trockene Hautpartie als Vergleichsfeld dem BURCKHARDT II-Test wie oben unterzogen wurde.

So ließen sich in einer Sitzung auf den beiden Feldern jeder Unterarmbeugeseite außer dem Vergleichstest noch drei der gegebenen Waschmittelgrundsubstanzen auf ihre Hautwirkung testen. Bis zum völligen Abklingen der individuell sehr verschieden starken Reaktionen wurde zuweilen eine individuell sehr unterschiedliche Zeit in Anspruch genommen. Während im Durchschnitt die Versuchspersonen schon nach einer Woche keine Rötung mehr zeigten, lag die untere Grenze bei 2 Tagen, die obere bei etwa 17 Tagen. Nach der völligen Regeneration der Haut wurde in jedem Fall noch eine Woche zugewartet, bis die Versuchspersonen der Testung der übrigen drei Substanzen unterzogen wurden. Hier wurde ebenso wie in der ersten Sitzung verfahren, wobei das jeweils vierte Hautfeld wieder zum Vergleichstest diente, der in etwa 80 % der Fälle mit dem ersten identisch war.

Einzelprotokolle der Waschmittelgrundsubstanztestung I mittels des BURCKHARDT'schen Alkaliresistenztests (35 Einzelprotokolle).

Die mit lateinischen Ziffern bezeichnete Folge der Testsubstanzen entspricht der in obiger Aufstellung. 'L₁' bedeutet Vergleichstest in der 1. Sitzung, 'L₂' Vergleichstest in der 2. Sitzung, wobei der BURCKHARDT'sche Alkaliresistenztest ohne Vorbehandlung der Haut durchgeführt wurde. 'L_m' ist der Mittelwert aus 'L₁' und 'L₂'. 'x' gibt die Tropfenzahl 1/2 normaler NaOH-Lösung (Tropfengröße ca. 1/30 ccm) an, die zur Erreichung von Hautreaktionen im Sinne des BURCKHARDT II-Tests benötigt wurden. 'y' gibt die Abweichung des Meßwerts 'x' vom Vergleichswert 'L_m' (Meßwert 'x' - Vergleichswert 'L_m') für jede Testsubstanz und jeden Probanden an.

TEST 1: (35 Probanden)

Nr. 1	I	II	III	IV	V	VI	L ₁	L ₂	L _M
X	2	2	1	3	3	2	2	2	2
Y	0	0	-1	+1	+1	0			-
Nr. 2	I	II	III	IV	V	VI	L ₁	L ₂	L _M
X	4	4	3	5	5	3	4	4	4
Y	0	0	-1	+1	+1	-1			-
Nr. 3	I	II	III	IV	V	VI	L ₁	L ₂	L _M
X	2	3	3	4	4	2	3	3	3
Y	-1	0	0	+1	+1	-1			-
Nr. 4	I	II	III	IV	V	VI	L ₁	L ₂	L _M
X	3	4	3	4	4	2	3	3	3
Y	0	+1	0	+1	+1	-1			-
Nr. 5	I	II	III	IV	V	VI	L ₁	L ₂	L _M
X	3	3	2	4	4	2	3	3	3
Y	0	0	-1	+1	+1	-1			-
Nr. 6	I	II	III	IV	V	VI	L ₁	L ₂	L _M
X	4	3	4	6	5	3	4	4	4
Y	0	-1	0	+2	+1	-1			-
Nr. 7	I	II	III	IV	V	VI	L ₁	L ₂	L _M
X	2	2	2	3	3	2	2	4	3
Y	-1	-1	-1	0	0	-1			-

Nr. 8	I	II	III	IV	V	VI	L ₁	L ₂	L _M
X	3	3	3	5	4	2	3	3	3
Y	0	0	0	+2	+1	-1			-
Nr. 9	I	II	III	IV	V	VI	L ₁	L ₂	L _M
X	3	3	3	4	5	2	4	3	3,5
Y	-0,5	-0,5	-0,5	+0,5	+1,5	-1,5			-
Nr. 10	I	II	III	IV	V	VI	L ₁	L ₂	L _M
X	4	2	3	3	3	1	2	2	2
Y	+2	0	+1	+1	+1	-1			-
Nr. 11	I	II	III	IV	V	VI	L ₁	L ₂	L _M
X	3	3	3	4	5	2	3	3	3
Y	0	0	0	+1	+2	-1			-
Nr. 12	I	II	III	IV	V	VI	L ₁	L ₂	L _M
X	2	2	3	3	4	1	3	3	3
Y	-1	-1	0	0	+1	-2			-
Nr. 13	I	II	III	IV	V	VI	L ₁	L ₂	L _M
X	2	1	2	2	3	1	2	2	2
Y	0	-1	0	0	+1	-1			-
Nr. 14	I	II	III	IV	V	VI	L ₁	L ₂	L _M
X	3	3	3	4	5	2	4	f	4 (?)
Y	-1	-1	-1	0	+1	-2			-

f = Testung wurde abgebrochen.

Nr. 15	I	II	III	IV	V	VI	L_1	L_2	L_M
X	3	4	3	5	5	3	5	4	4,5
Y	-1,5	-0,5	-1,5	+0,5	+0,5	-1,5			-
Nr. 16	I	II	III	IV	V	VI	L_1	L_2	L_M
X	3	3	3	4	4	3	3	3	3
Y	0	0	0	+1	+1	0			-
Nr. 17	I	II	III	IV	V	VI	L_1	L_2	L_M
X	2	3	3	4	4	2	3	3	3
Y	-1	0	0	+1	+1	-1			-
Nr. 18	I	II	III	IV	V	VI	L_1	L_2	L_M
X	3	3	3	4	4	2	4	4	4
Y	-1	-1	-1	0	0	-2			-
Nr. 19	I	II	III	IV	V	VI	L_1	L_2	L_M
X	3	3	3	4	4	2	3	3	3
Y	0	0	0	+1	+1	-1			-
Nr. 20	I	II	III	IV	V	VI	L_1	L_2	L_M
X	5	5	5	6	6	4	6	5	5,5
Y	-0,5	-0,5	-0,5	+0,5	+0,5	-1,5			-
Nr. 21	I	II	III	IV	V	VI	L_1	L_2	L_M
X	1	2	4	3	2	1	2	2	2
Y	-1	0	+2	+1	0	-1			-

Nr. 22	I	II	III	IV	V	VI	L ₁	L ₂	L _M
X	1	1	1	2	2	1	1	1	1
Y	0	0	0	+1	+1	0			-
Nr. 23	I	II	III	IV	V	VI	L ₁	L ₂	L _M
X	3	3	3	4	5	f	3	3	3
Y	0	0	0	+1	+2	f			-
Nr. 24	I	II	III	IV	V	VI	L ₁	L ₂	L _M
X	3	3	2	4	5	2	4	3	3,5
Y	-0,5	-0,5	-1,5	+0,5	+1,5	-1,5			-
Nr. 25	I	II	III	IV	V	VI	L ₁	L ₂	L _M
X	2	2	2	3	3	2	2	2	2
Y	0	0	0	+1	+1	0			-
Nr. 26	I	II	III	IV	V	VI	L ₁	L ₂	L _M
X	2	3	2	3	3	2	3	3	3
Y	-1	0	-1	0	0	-1			
Nr. 27	I	II	III	IV	V	VI	L ₁	L ₂	L _M
X	2	2	2	3	3	1	2	2	2
Y	0	0	0	+1	+1	-1			-
Nr. 28	I	II	III	IV	V	VI	L ₁	L ₂	L _M
X	1	1	1	1	2	1	1	2	1,5
Y	-0,5	-0,5	-0,5	-0,5	+0,5	-0,5			-

f = Testung wurde abgebrochen.

Nr. 29	I	II	III	IV	V	VI	L_1	L_2	L_M
X	3	3	2	3	4	2	3	3	3
Y	0	0	-1	0	+1	-1			-
Nr. 30	I	II	III	IV	V	VI	L_1	L_2	L_M
X	1	2	2	3	3	1	2	2	2
Y	-1	0	0	+1	+1	-1			-
Nr. 31	I	II	III	IV	V	VI	L_1	L_2	L_M
X	2	2	2	3	2	1	2	3	2,5
Y	-0,5	-0,5	-0,5	+0,5	-0,5	-1,5			-
Nr. 32	I	II	III	IV	V	VI	L_1	L_2	L_M
X	4	5	4	5	5	3	4	4	4
Y	0	+1	0	+1	+1	-1			-
Nr. 33	I	II	III	IV	V	VI	L_1	L_2	L_M
X	3	3	3	4	3	2	3	3	3
Y	0	0	0	+1	0	-1			-
Nr. 34	I	II	III	IV	V	VI	L_1	L_2	L_M
X	3	3	3	4	4	2	3	3	3
Y	0	0	0	+1	+1	-1			-
Nr. 35	I	II	III	IV	V	VI	L_1	L_2	L_M
X	4	3	3	5	4	2	4	4	4
Y	0	-1	-1	+1	0	-2			-

Versuchsbeschreibung zu Test II.

Zu einer zweiten Untersuchung, einer Modifikation des oben beschriebenen Tests, wurde eine der ersten im wesentlichen entsprechende Gruppe von Versuchspersonen herangezogen, wobei die nämliche Testregion, also wieder die Unterarmbeugeseite, gewählt wurde und in nämlicher Weise in beiden Sitzungen auf jedem Unterarm je zwei Felder markiert wurden. Wieder wurden in jeder Sitzung auf drei der vier markierten Felder je 2 ccm einer der sechs gegebenen Waschmittelgrundsubstanzen in unverdünnter Form aufgebracht, während immer das vierte Feld als Vergleichsfeld herangezogen wurde. Unter Verwendung eines Tupfers wurde die Prüfregion mit der betreffenden Substanz 1 Minute eingerieben und anschließend 10 Minuten ihrer Einwirkung ausgesetzt. Danach wurde jedes Feld, sowohl die mit Testsubstanz vorbehandelten wie das Vergleichsfeld, - jedes für sich - mit kaltem Wasser gründlich abgespült und dann tupfend mit einem Tuch getrocknet. Sodann wurde der Alkaliresistenztest nach BURCKHARDT wie in der ersten Untersuchung angeschlossen. Wie bei der ersten Untersuchung lag zwischen erster und zweiter Sitzung ein individuell verschieden langer Abstand: Bis zur völligen Restitution der Haut wurde im Durchschnitt wieder eine Woche benötigt. Als Minimum ergaben sich 3 Tage, als Maximum etwa 17 Tage. Auch hier wurde nach der völligen Regeneration der Haut bei jeder Testperson noch eine Woche zugewartet.

In diesem zweiten Versuch deckte sich der Vergleichstest der ersten und zweiten Sitzung in 77 % der Fälle.

Einzelprotokolle der Waschmittelgrundsubstanztestung II mittels des BURCKHARDT'schen Alkaliresistenztests (22 Einzelprotokolle).

Die mit lateinischen Ziffern bezeichnete Folge der Testsubstanzen entspricht der in obiger Aufstellung. ' L_1 ' bedeutet Vergleichstest in der 1. Sitzung, ' L_2 ' Vergleichstest in der 2. Sitzung; es wurde hier ohne Vorbehandlung mit Waschmittelgrundsubstanzen die Haut mit kaltem Wasser befeuchtet, tupfend mit einem Tuch getrocknet und anschließend dem BURCKHARDT II-Test unterzogen. ' L_m ' ist der Mittelwert aus ' L_1 ' und ' L_2 '. ' x ' gibt die Tropfenzahl 1/2 normaler NaOH-Lösung (Tropfengröße ca. 1/30 ccm) an, die zur Erreichung von Hautreaktionen im Sinne des BURCKHARDT II-Tests benötigt wurden. ' y ' gibt die Abweichung des Meßwerts ' x ' vom Vergleichswert ' L_m ' (Meßwert ' x ' - Vergleichswert ' L_m ') für jede Testsubstanz und jeden Probanden an.

TEST II: (22 Probanden)

Nr. 1	I	II	III	IV	V	VI	L ₁	L ₂	L _M
X	3	3	3	4	4	3	4	4	4
Y	-1	-1	-1	0	0	-1			-
Nr. 2	I	II	III	IV	V	VI	L ₁	L ₂	L _M
X	1	1	1	2	2	1	1	2	1,5
Y	-0,5	-0,5	-0,5	+0,5	+0,5	-0,5			-
Nr. 3	I	II	III	IV	V	VI	L ₁	L ₂	L _M
X	3	2	2	3	3	2	4	4	4
Y	-1	-2	-2	-1	-1	-2			-
Nr. 4	I	II	III	IV	V	VI	L ₁	L ₂	L _M
X	3	2	2	3	3	2	4	3	3,5
Y	-0,5	-1,5	-1,5	-0,5	-0,5	-1,5			-
Nr. 5	I	II	III	IV	V	VI	L ₁	L ₂	L _M
X	2	2	2	3	3	2	3	3	3
Y	-1	-1	-1	0	0	-1			-
Nr. 6	I	II	III	IV	V	VI	L ₁	L ₂	L _M
X	2	3	2	3	3	1	3	3	3
Y	-1	0	-1	0	0	-2			-
Nr. 7	I	II	III	IV	V	VI	L ₁	L ₂	L _M
X	4	3	3	4	4	3	4	4	4
Y	0	-1	-1	0	0	-1			-

Nr. 8	I	II	III	IV	V	VI	L_1	L_2	L_M
X	1	1	1	2	2	1	2	2	2
Y	-1	-1	-1	0	0	-1			-
Nr. 9	I	II	III	IV	V	VI	L_1	L_2	L_M
X	1	1	1	1	2	1	2	2	2
Y	-1	-1	-1	-1	0	-1			-
Nr. 10	I	II	III	IV	V	VI	L_1	L_2	L_M
X	1	2	2	3	3	2	2	3	2,5
Y	-1,5	-0,5	-0,5	+0,5	+0,5	-0,5			-
Nr. 11	I	II	III	IV	V	VI	L_1	L_2	L_M
X	3	3	3	4	4	2	4	4	4
Y	-1	-1	-1	0	0	-2			-
Nr. 12	I	II	III	IV	V	VI	L_1	L_2	L_M
X	2	3	2	3	3	1	3	3	3
Y	-1	0	-1	0	0	-2			-
Nr. 13	I	II	III	IV	V	VI	L_1	L_2	L_M
X	1	2	2	3	3	1	3	3	3
Y	-2	-1	-1	0	0	-2			-
Nr. 14	I	II	III	IV	V	VI	L_1	L_2	L_M
X	3	3	3	3	4	2	4	4	4
Y	-1	-1	-1	-1	0	-2			-

Nr. 15	I	II	III	IV	V	VI	L_1	L_2	L_M
X	2	3	2	4	3	2	3	4	3,5
Y	-1,5	-0,5	-1,5	+0,5	-0,5	-1,5			-
Nr. 16	I	II	III	IV	V	VI	L_1	L_2	L_M
X	2	1	1	2	2	1	2	2	2
Y	0	-1	-1	0	0	-1			-
Nr. 17	I	II	III	IV	V	VI	L_1	L_2	L_M
X	2	3	3	4	5	3	4	4	4
Y	-2	-1	-1	0	+1	-1			-
Nr. 18	I	II	III	IV	V	VI	L_1	L_2	L_M
X	1	1	1	2	2	1	2	2	2
Y	-1	-1	-1	0	0	-1			-
Nr. 19	I	II	III	IV	V	VI	L_1	L_2	L_M
X	2	2	1	2	3	1	3	3	3
Y	-1	-1	-2	-1	0	-2			-
Nr. 20	I	II	III	IV	V	VI	L_1	L_2	L_M
X	2	2	2	3	3	2	3	4	3,5
Y	-1,5	-1,5	-1,5	-0,5	-0,5	-1,5			-
Nr. 21	I	II	III	IV	V	VI	L_1	L_2	L_M
X	3	3	3	4	4	3	4	4	4
Y	-1	-1	-1	0	0	-1			-
Nr. 22	I	II	III	IV	V	VI	L_1	L_2	L_M
X	3	3	2	3	3	1	3	3	3
Y	0	0	-1	0	0	-2			-

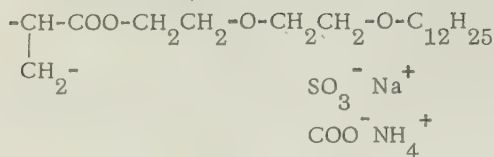
Gliederung der in Test III verwandten anionaktiven Netzmittel.

<u>Hydrophobe Gruppe</u>	<u>Hydrophile Gruppe</u>	<u>Substanz</u>
I $C_{12}H_{25}$ 	$SO_3^- Na^+$	n-Dodecylbenzolsulfonat, Na-Salz pH 6,4 - 7,8
II $C_{12}H_{25}^-$	$SO_3^- Na^+$	Alkylsulfonat, Na-Salz (Schwerpkt. $C_{12}-C_{14}$) pH 6,7 - 7,7
III $C_{12}H_{25}^-$	$O-SO_3^- Na^+$	Fettalkoholsulfat, Na-Salz (Schwerpkt. $C_{12}-C_{14}$) pH 6,75 - 6,8
IV $C_{12}H_{25}-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$	$O-SO_3^- Na^+$	Kokosalkoholdiglykoläther- sulfat, Na-Salz pH 6,6 - 6,4
V Gemisch von 4) unter Zusatz von $\begin{array}{l} CH_2-CO-(OC_2H_4)_{4-6}-OC_2H_4-NH-CO-C_{11}H_{23} \\ \\ CH- \\ \backslash \end{array}$	$\begin{array}{l} COO^- Na^+ \\ SO_3^- Na^+ \end{array}$	Fettsäurealkylolamidsulfobern- steinsäurehalbester, Na-Salz pH 6,4 - 6,2

Die letzte Verbindung hat wahrscheinlich obigen Aufbau. Dabei bleibt es unklar, wo die Gruppe SO_3Na genau ist. Dabei bleibt es weiterhin unklar, wieviel Äthylenoxyd-Gruppen in der Verbindung enthalten sind, welches Alkylolamid und welche Säure verwendet wird. Die Formel stellt also nur den Typ einer solchen Verbindung dar.

VI $\begin{array}{l} -CH-COO-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-C_{12}H_{25} \\ \\ CH_2- \end{array}$	$\begin{array}{l} SO_3^- Na^+ \\ COO^- NH_4^+ \end{array}$	Laurinsäure-Sulfobernstein- säure-Halbester mit 2 Äthylenoxyd-Gruppen, Na/ NH_4 -Salz pH 6,4 - 6,1
--	--	--

VII Gemisch aus 95 %



Laurinsäure-Sulfobernstein-
säure-Halbestер mit 2 Äthyl-
enoxyd-Gruppen,
Na/NH₄-Salz

und 5 % eines

Alkylsulfonats, Na-Salz
pH 6,1 - 6,0

Alle Lösungen enthalten eine waschaktive Substanz von $650 - 700 \cdot 10^{-4}$ Mol/100 g.

Bei der Feststellung der Wasserstoffionenkonzentration der Tenside ist zu berücksichtigen, daß bei diesen Messungen Schwankungen möglich sind bedingt einerseits durch die hochviskösen und chemisch kompliziert aufgebauten Prüfsubstanzen selbst andererseits durch die Fehlerbreite des elektrischen pH-Meters (Radiometer-Universal-pH-Meter Modell PHM 22, Copenhagen).

Versuchsbeschreibung zu Test III.

In einer dritten Untersuchungsreihe wurden obige Prüfsubstanzen verwendet; Nr. 1 bis 5 entsprechen den in den vorangehenden Untersuchungen angewandten Tensiden, jedoch ist ihr pH-Wert durch Ansäuerung mit HCl bzw. durch Alkalisierung mit NH_4OH auf pH 6-7 eingestellt worden. Das Alter der Probanden lag zwischen 15 und 84 Jahren, wobei sich die Hauptzahl in einem Alter zwischen 22 und 65 Jahren befand. Wieder wurde die Unterarmbeugeseite als Testregion gewählt und wie in den vorangegangenen Versuchsreihen in zwei Sitzungen auf jedem Unterarm je zwei Felder markiert. In der ersten Sitzung wurden auf drei der vier markierten Felder je 2 ccm von drei der sieben gegebenen Tenside in unverdünnter Form aufgebracht, während das vierte Feld als Vergleichsfeld herangezogen wurde. In der zweiten Sitzung wurden alle vier Felder mit den übrigen vier Waschmittelgrundsubstanzen beschickt. Unter Verwendung eines Tupfers wurde die Prüfregion mit der betreffenden Substanz 1 Minute eingerieben und anschließend 10 Minuten ihrer Einwirkung ausgesetzt. Danach wurde wie in der Untersuchungsreihe II jedes Feld, sowohl die mit Testsubstanz vorbehandelten als auch das Vergleichsfeld, mit kaltem Wasser gründlich abgespült und tupfend mit einem Tuch getrocknet. Dann wurde der Alkali-resistenztest nach BURCKHARDT wie in den ersten beiden Untersuchungen abgeschlossen. Wieder lag zwischen erster und zweiter Sitzung ein individuell verschieden langer Abstand; Bis zur völligen Restitution der Haut wurde im Durchschnitt wieder 1 Woche benötigt. Als Minimum ergaben sich 2 Tage, als Maximum 14 Tage. Auch hier wurde zwischen beiden Sitzungen nach völliger Restitution der Haut noch mindestens eine Woche Wartezeit zugelegt.

Einzelprotokolle der Waschmittelgrundsubstanztestung III mittels des BURCKHARDT'schen Alkaliresistenztests (91 Einzelprotokolle).

Die mit lateinischen Ziffern bezeichnete Folge der Testsubstanzen entspricht der in obiger Aufstellung. 'L' bedeutet Vergleichstest in der 1. Sitzung; es wurde hier ohne Vorbehandlung mit Waschmittelgrundsubstanzen die Haut mit kaltem Wasser befeuchtet, tupfend mit einem Tuch getrocknet und anschließend dem BURCKHARDT II-Test unterzogen. 'x' gibt die Tropfenzahl $1/2$ normaler NaOH-Lösung (Tropfengröße ca. $1/30$ ccm) an, die zur Erreichung von Hautreaktionen im Sinne des BURCKHARDT II-Tests benötigt wurden. 'y' gibt die Abweichung des Meßwerts 'x' vom Vergleichswert 'L' (Meßwert 'x' - Vergleichswert 'L') für jede Testsubstanz und jeden Probanden an.

TEST III: (91 Probanden)

Nr. 1	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	1	2	1	2	2	2	2	3
Y	-2	-1	-2	-1	-1	-1	-1	-
Nr. 2	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	1	2	1	2	2	2	2	2
Y	-1	0	-1	0	0	0	0	-
Nr. 3	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	1	2	1	2	2	2	2	2
Y	-1	0	-1	0	0	0	0	-
Nr. 4	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	1	2	1	2	2	1	3	3
Y	-2	-1	-2	-1	-1	-2	0	-
Nr. 5	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	3	3	3	3	4	5	5	5
Y	-2	-2	-2	-2	-1	0	0	-
Nr. 6	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	f	f	f	2	f	2	2	2
Y	f	f	f	0	f	0	0	-
Nr. 7	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	1	1	1	2	2	3	3	2
Y	-1	-1	-1	0	0	+1	+1	-
Nr. 8	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	1	3	1	2	3	2	3	2
Y	-1	+1	-1	0	+1	0	+1	-

f = Testung wurde abgebrochen.

Nr. 9	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	5	4	2	5	5	6	6	7
Y	-2	-3	-5	-2	-2	-1	-1	-
Nr. 10	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	1	2	1	2	2	2	2	3
Y	-2	-1	-2	-1	-1	-1	-1	-
Nr. 11	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	2	2	3	2	2	3	2
Y	0	0	0	+1	0	0	+1	-
Nr. 12	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	4	5	2	4	4	4	6	5
Y	-1	0	-3	-1	-1	-1	+1	-
Nr. 13	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	3	2	3	3	2	2	2
Y	0	+1	0	+1	+1	0	0	-
Nr. 14	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	2	2	2	2	3	3	3
Y	-1	-1	-1	-1	-1	0	0	-
Nr. 15	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	1	2	2	2	2	2	1
Y	+1	0	+1	+1	+1	+1	+1	-
Nr. 16	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	4	4	3	4	4	4	4	4
Y	0	0	-1	0	0	0	0	-

Nr. 17	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	f	f	1	2	2	f	f	1
Y	f	f	0	+1	+1	f	f	-
Nr. 18	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	2	2	2	3	3	3	3
Y	-1	-1	-1	-1	0	0	0	-
Nr. 19	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	1	1	1	2	2	2	2	2
Y	-1	-1	-1	0	0	0	0	-
Nr. 20	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	1	2	2	3	2	3	3	3
Y	-2	-1	-1	0	-1	0	0	-
Nr. 21	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	2	2	3	3	3	3	3
Y	-1	-1	-1	0	0	0	0	-
Nr. 22	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	3	2	2	2	2	2	3
Y	-1	0	-1	-1	-1	-1	-1	-
Nr. 23	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	4	4	3	4	4	4	4	5
Y	-1	-1	-2	-1	-1	-1	-1	-
Nr. 24	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	3	3	3	3	3	4	3	4
Y	-1	-1	-1	-1	-1	0	-1	-

f = Testung wurde abgebrochen.

Nr. 25	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	1	2	2	3	2	2	3	3
Y	-2	-1	-1	0	-1	-1	0	-
Nr. 26	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	2	2	3	4	3	3	4
Y	-2	-2	-2	-1	0	-1	-1	-
Nr. 27	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	4	3	3	3	4	5	3	4
Y	0	-1	-1	-1	0	+1	-1	-
Nr. 28	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	2	2	3	3	4	3	4
Y	-2	-2	-2	-1	-1	0	-1	-
Nr. 29	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	2	2	2	3	2	2	3
Y	-1	-1	-1	-1	0	-1	-1	-
Nr. 30	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	2	2	3	3	3	3	4
Y	-2	-2	-2	-1	-1	-1	-1	-
Nr. 31	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	1	2	3	3	3	3	2
Y	0	-1	0	+1	+1	+1	+1	-
Nr. 32	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	3	2	3	4	4	4	4	3
Y	0	-1	0	+1	+1	+1	+1	-

Nr. 33	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	3	3	3	3	3	3	3	4
Y	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-
Nr. 34	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	2	2	2	2	3	2	3
Y	-1	-1	-1	-1	-1	0	-1	-
Nr. 35	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	4	4	4	4	4	4	4	4
Y	0	0	0	0	0	0	0	-
Nr. 36	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	3	3	3	4	3	3	5	6
Y	-3	-3	-3	-2	-3	-3	-1	-
Nr. 37	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	2	2	2	2	3	3	2
Y	0	0	0	0	0	+1	+1	-
Nr. 38	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	2	2	2	2	2	2	2
Y	0	0	0	0	0	0	0	-
Nr. 39	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	1	2	2	2	2	2	1
Y	+1	0	+1	+1	+1	+1	+1	-
Nr. 40	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	2	2	3	3	5	3	4
Y	-2	-2	-2	-1	-1	+1	-1	-

Nr. 41	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	1	1	1	2	1	2	1
Y	+1	0	0	0	+1	0	+1	-
Nr. 42	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	1	2	1	2	2	2	3	3
Y	-2	-1	-2	-1	-1	-1	0	-
Nr. 43	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	3	4	2	4	4	4	3	3
Y	0	+1	-1	+1	+1	+1	0	-
Nr. 44	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	1	2	1	2	2	1	2	2
Y	-1	0	-1	0	0	-1	0	-
Nr. 45	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	2	2	4	3	3	4	4
Y	-2	-2	-2	0	-1	-1	0	-
Nr. 46	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	1	2	1	2	3	3	3	2
Y	-1	0	-1	0	+1	+1	+1	-
Nr. 47	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	1	2	1	2	1	1	2	2
Y	-1	0	-1	0	-1	-1	0	-
Nr. 48	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	1	2	1	1	2	3	2	2
Y	-1	0	-1	-1	0	+1	0	-

Nr. 49	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	1	1	1	2	3	2	2	2
Y	-1	-1	-1	0	+1	0	0	-
Nr. 50	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	3	3	3	2	3	3	4	4
Y	-1	-1	-1	-2	-1	-1	0	-
Nr. 51	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	3	2	3	3	3	4	4
Y	-2	-1	-2	-1	-1	-1	0	-
Nr. 52	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	4	3	3	3	4	4	4	5
Y	-1	-2	-2	-2	-1	-1	-1	-
Nr. 53	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	1	2	2	2	2	3	3	3
Y	-2	-1	-1	-1	-1	0	0	-
Nr. 54	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	f	2	f	f	3	f	3	3
Y	f	-1	f	f	0	f	0	-
Nr. 55	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	1	1	2	2	2	3	3	3
Y	-2	-2	-1	-1	-1	0	0	-
Nr. 56	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	2	2	1	2	2	3	2
Y	0	0	0	-1	0	0	+1	-

f = Testung wurde abgebrochen.

Nr. 57	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	3	2	2	3	2	3	3	2
Y	+1	0	0	+1	0	+1	+1	-
Nr. 58	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	1	2	1	2	2	2	2	2
Y	-1	0	-1	0	0	0	0	-
Nr. 59	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	3	3	3	4	4	3	3	4
Y	-1	-1	-1	0	0	-1	-1	-
Nr. 60	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	2	1	3	3	3	3	3
Y	-1	-1	-2	0	0	0	0	-
Nr. 61	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	1	2	2	2	2	2	2	3
Y	-2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-
Nr. 62	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	f	f	f	f	2	4	3	4
Y	f	f	f	f	-2	0	-1	-
Nr. 63	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	1	2	2	2	1	1	2	2
Y	-1	0	0	0	-1	-1	0	-
Nr. 64	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	1	1	1	2	2	2	2	2
Y	-1	-1	-1	0	0	0	0	-

f = Testung wurde abgebrochen.

Nr. 65	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	1	2	2	2	2	4	4	3
Y	-2	-1	-1	-1	-1	+1	+1	-
Nr. 66	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	1	2	1	2	2	2	2	2
Y	-1	0	-1	0	0	0	0	-
Nr. 67	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	2	1	3	3	4	4	4
Y	-2	-2	-3	-1	-1	0	0	-
Nr. 68	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	1	1	1	2	2	3	3	2
Y	-1	-1	-1	0	0	+1	+1	-
Nr. 69	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	1	1	1	1	1	2	2	2
Y	-1	-1	-1	-1	-1	0	0	-
Nr. 70	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	2	2	2	2	2	3	3
Y	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	-
Nr. 71	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	3	3	3	4	4	3	4	4
Y	-1	-1	-1	0	0	-1	0	-
Nr. 72	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	2	1	2	2	2	2	3
Y	-1	-1	-2	-1	-1	-1	-1	-

Nr. 73	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	3	2	3	3	3	3	4
Y	-2	-1	-2	-1	-1	-1	-1	-
Nr. 74	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	2	1	2	3	4	4	4
Y	-2	-2	-3	-2	-1	0	0	-
Nr. 75	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	1	2	1	1	2	2	2	2
Y	-1	0	-1	-1	0	0	0	-
Nr. 76	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	1	1	1	2	2	1	2	1
Y	0	0	0	+1	+1	0	+1	-
Nr. 77	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	f	2	f	3	4	f	f	4
Y	f	-2	f	-1	0	f	f	-
Nr. 78	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	3	3	4	4	4	4	4	4
Y	-1	-1	0	0	0	0	0	-
Nr. 79	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	2	2	2	2	3	3	3
Y	-1	-1	-1	-1	-1	0	0	-
Nr. 80	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	1	1	2	3	3	3	3
Y	-1	-2	-2	-1	0	0	0	-

f = Testung wurde abgebrochen.

Nr. 81	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	3	3	3	3	3	4	4
Y	-2	-1	-1	-1	-1	-1	0	-
Nr. 82	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	3	3	3	4	4	4	3	4
Y	-1	-1	-1	0	0	0	-1	-
Nr. 83	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	2	1	3	3	3	3	3
Y	-1	-1	-2	0	0	0	0	-
Nr. 84	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	f	2	f	2	2	f	f	2
Y	f	0	f	0	0	f	f	-
Nr. 85	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	2	2	2	2	2	3	3
Y	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	-
Nr. 86	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	5	5	4	5	5	5	5	5
Y	0	0	-1	0	0	0	0	-
Nr. 87	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	1	2	1	1	1	2	2	2
Y	-1	0	-1	-1	-1	0	0	-
Nr. 88	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	f	2	f	3	f	f	3
Y	-1	f	-1	f	0	f	f	-

f = Testung wurde abgebrochen.

Nr. 89	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	3	3	2	2	2	3	3	2
Y	+1	+1	0	0	0	+1	+1	-
Nr. 90	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	2	2	1	2	2	2	2	2
Y	0	0	-1	0	0	0	0	-
Nr. 91	I	II	III	IV	V	VI	VII	L
X	3	3	3	3	3	3	3	4
Y	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-

Der arithmetische Mittelwert aller Abweichungen y (Meßwert x - Vergleichswert L_m bzw. L) für ein Netzmittel wird als $\bar{y}$ bezeichnet. Die mittlere Streuung s der tatsächlichen Abweichungen y von der mittleren Abweichung $\bar{y}$ für eine Testsubstanz errechnet sich nach der Formel:

$$s = \sqrt{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{N}}$$

Es betragen in Test I für das Tensid

I	$\bar{y} = -0,31$	$s = \pm 0,62$
II	$\bar{y} = -0,23$	$s = \pm 0,51$
III	$\bar{y} = -0,31$	$s = \pm 0,69$
IV	$\bar{y} = +0,74$	$s = \pm 0,55$
V	$\bar{y} = +0,83$	$s = \pm 0,56$
VI	$y = -1,06$	$s = \pm 0,53$

in Test II für das Tensid

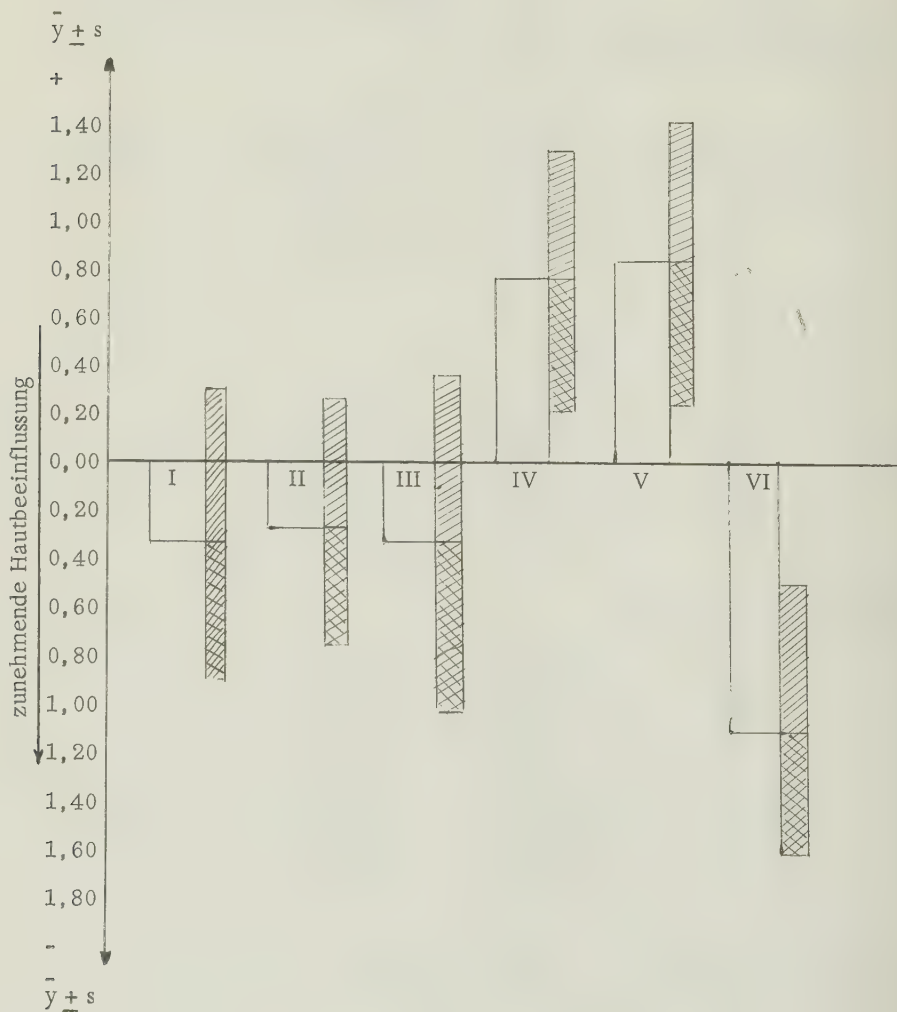
I	$\bar{y} = -0,98$	$s = \pm 0,54$
II	$\bar{y} = -0,89$	$s = \pm 0,49$
III	$\bar{y} = -1,11$	$s = \pm 0,37$
IV	$\bar{y} = -0,16$	$s = \pm 0,47$
V	$\bar{y} = -0,02$	$s = \pm 0,39$
VI	$y = -1,39$	$s = \pm 0,53$

in Test III für das Tensid

I	$\bar{y} = -1,00$	$s = \pm 0,84$
II	$\bar{y} = -0,78$	$s = \pm 0,82$
III	$\bar{y} = -1,13$	$s = \pm 0,92$
IV	$\bar{y} = -0,45$	$s = \pm 0,79$
V	$\bar{y} = -0,37$	$s = \pm 0,79$
VI	$\bar{y} = -0,21$	$s = \pm 0,78$
VII	$y = -0,07$	$s = \pm 0,68$

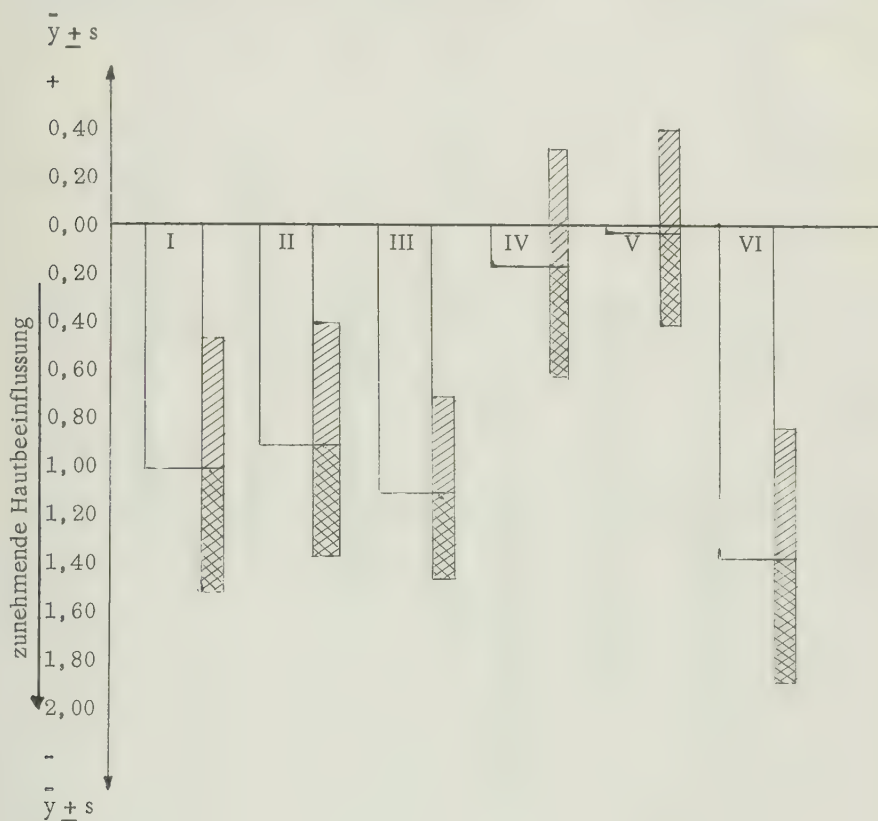
Graphische Darstellung der unterschiedlichen Hautreizwirkung der sechs gegebenen Waschmittel-Aufbaustoffe in Test I.

Die Abszisse gibt in lateinischen Ziffern die Folge der verwendeten Testsubstanzen entsprechend obiger Aufstellung an. Die Ordinate zeigt die mittlere Abweichung $\bar{y}$ der Meßwerte x von den Vergleichswerten L_m unter Berücksichtigung der Varianz s (Schraffuren).



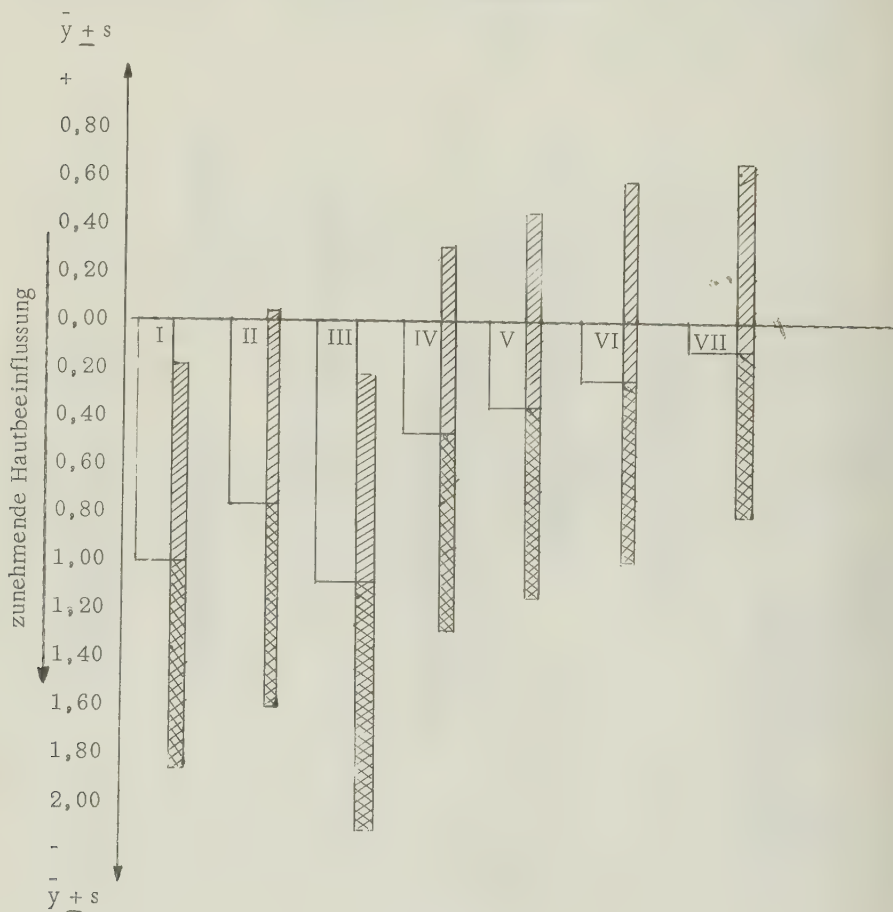
Graphische Darstellung der unterschiedlichen Hautreizwirkung der sechs gegebenen Waschmittel-Aufbaustoffe in Test II.

Die Abszisse gibt in lateinischen Ziffern die Folge der verwendeten Testsubstanzen entsprechend obiger Aufstellung an. Die Ordinate zeigt die mittlere Abweichung $\bar{y}$ der Meßwerte x von den Vergleichswerten L_m unter Berücksichtigung der Varianz s (Schraffuren).



Graphische Darstellung der unterschiedlichen Hautreizwirkung der sieben gegebenen Waschmittel-Aufbaustoffe in Test III.

Die Abszisse gibt in lateinischen Ziffern die Folge der verwendeten Testsubstanzen entsprechend obiger Aufstellung an. Die Ordinate zeigt die mittlere Abweichung $\bar{y}$ der Meßwerte x von den Vergleichswerten L unter Berücksichtigung der Varianz s (Schraffuren).



Vergleich der Mittelwerte $\bar{y}$ nach Documenta Geigy: Wissenschaftliche Tabellen (1962)⁺ zur Bestimmung des Unterschieds der Wirkungsstärke obiger Tenside.

Folgende Tabelle zeigt die Prüfquotienten $\mathcal{T}$ und die dazugehörigen Signifikanzschranken t der beim Vergleich differierenden Tensidpaare für Test I:

Tensid-Vergleichspaar		Prüfquotient $\mathcal{T}$	Signifikanzschranke t
I	: IV	$\mathcal{T} = 7,50$	$t = 1,996$
I	: V	$\mathcal{T} = 8,14$	$t = 1,996$
I	: VI	$\mathcal{T} = 5,43$	$t = 1,997$
II	: IV	$\mathcal{T} = 7,46$	$t = 1,996$
II	: V	$\mathcal{T} = 8,28$	$t = 1,996$
II	: VI	$\mathcal{T} = 6,64$	$t = 1,996$
III	: IV	$\mathcal{T} = 7,10$	$t = 1,997$
III	: V	$\mathcal{T} = 7,65$	$t = 1,997$
III	: VI	$\mathcal{T} = 5,10$	$t = 1,997$
IV	: VI	$\mathcal{T} = 13,89$	$t = 1,996$
V	: VI	$\mathcal{T} = 14,54$	$t = 1,996$

Test II:

Tensid-Vergleichspaar		Prüfquotient $\mathcal{T}$	Signifikanzschranke t
I	: IV	$\mathcal{T} = 5,47$	$t = 2,019$
I	: V	$\mathcal{T} = 6,86$	$t = 2,024$
I	: VI	$\mathcal{T} = 2,56$	$t = 2,018$
II	: IV	$\mathcal{T} = 5,12$	$t = 2,018$
II	: V	$\mathcal{T} = 6,69$	$t = 2,021$
II	: VI	$\mathcal{T} = 3,33$	$t = 2,018$
III	: IV	$\mathcal{T} = 7,31$	$t = 2,021$
III	: V	$\mathcal{T} = 9,48$	$t = 2,018$
III	: VI	$\mathcal{T} = 2,03$	$t = 2,024$
IV	: VI	$\mathcal{T} = 8,20$	$t = 2,019$
V	: VI	$\mathcal{T} = 9,78$	$t = 2,022$

⁺ GEIGY, A. G.: Documenta Geigy, Wissenschaftliche Tabellen

6. Auflage, Basel/Schweiz 1962, Seite 170 ff, Formel 616

Test III:

Tensid-Vergleichspaar	Prüfquotient τ	Signifikanzschranke t
I : IV	$\tau = 4,40$	$t = 1,974$
I : V	$\tau = 5,25$	$t = 1,974$
I : VI	$\tau = 6,58$	$t = 1,974$
I : VII	$\tau = 7,75$	$t = 1,974$
II : III	$\tau = 2,69$	$t = 1,974$
II : IV	$\tau = 2,75$	$t = 1,974$
II : V	$\tau = 3,42$	$t = 1,974$
II : VI	$\tau = 4,75$	$t = 1,974$
II : VII	$\tau = 6,17$	$t = 1,974$
III : IV	$\tau = 5,23$	$t = 1,974$
III : V	$\tau = 5,85$	$t = 1,974$
III : VI	$\tau = 7,08$	$t = 1,974$
III : VII	$\tau = 8,83$	$t = 1,975$
IV : VI	$\tau = 2,00$	$t = 1,974$
IV : VII	$\tau = 3,45$	$t = 1,974$
V : VII	$\tau = 2,73$	$t = 1,974$

Bei sämtlichen oben angeführten Vergleichsparen gilt $\tau > t$, d. h. es kann der Unterschied in der Hautreizstärke zwischen beiden Vergleichssubstanzen mit der Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % als gesichert betrachtet werden. Für den Fall $\tau \leq t$ muß festgestellt werden, daß ein realer Unterschied zwischen den betreffenden Vergleichstensiden zwar bestehen kann, durch den Test des Verfassers aber nicht nachgewiesen werden konnte.

Die Mittelwerte der Tenside IV und V in der zweiten Versuchsreihe und des Tensids VII in der dritten Versuchsreihe liegen nahe Null. Da der wahre Mittelwert dieser Netzmittel Null betragen könnte, diese Tenside also absolut reizlos wären, wurden zur Klärung die Vertrauensgrenzen für diese Mittelwerte nach Documenta Geigy Wissenschaftliche Tabellen (1962)⁺ bestimmt.

⁺ GEIGY, A.G.: Documenta Geigy, Wissenschaftliche Tabellen

6. Auflage, Basel/Schweiz 1962, Seite 170 ff, Formel 580

Vertrauensgrenzen $\bar{y}_r$ und $\bar{y}_l$ für

Tensid IV in Test II:	$\bar{y} \pm k_2 s$	=	0,05 -0,37	$(\bar{y}_r)$ $(\bar{y}_l)$
Tensid V in Test II:	$\bar{y} \pm k_2 s$	=	0,15 -0,19	$(\bar{y}_r)$ $(\bar{y}_l)$
Tensid VII in Test III:	$\bar{y} \pm k_2 s$	=	0,07 -0,21	$(\bar{y}_r)$ $(\bar{y}_l)$

Es liegt nach den Versuchsergebnissen des Verfassers der wahre Mittelwert für obige Substanzen mit 95 % Wahrscheinlichkeit zwischen $\bar{y}_r$ und $\bar{y}_l$, d. h. der wahre Mittelwert könnte für diese Stoffe Null betragen.

Ergebnisse.

Die erste Testserie mit 35 Probanden, bei der das Waschmittel nach 2-minütigem Einreiben und einer Einwirkungszeit von 10 Minuten während des BURCKHARDT II-Tests auf der Haut verblieb, ergab folgende nach sinkender Hautwirksamkeit geordnete Reihe (in Klammern der pH-Wert, die mittlere Abweichung $\bar{y}$ und die Varianz s): Als am stärksten hautreizend erwies sich das Gemisch aus n-Dodecylbenzolsulfonat-Natrium und Laurylsulfat-Natrium (pH ?; $\bar{y}$ -1,06; s 0,53). In einigem Abstand folgten das reine n-Dodecylbenzolsulfonat-Natrium (pH 9,5; $\bar{y}$ -0,31; s 0,62), das Na-Laurylsulfat (pH 6,9; $\bar{y}$ -0,31; s 0,69) und das Na-Laurylsulfonat (pH 9,3; $\bar{y}$ -0,23; s 0,51). Durch puffernde Effekte zeigte das saure Na-Kokosalkoholdiglykoläthersulfat (pH 5,5; $\bar{y}$ +0,74; s 0,55) sehr günstige Eigenschaften. Ähnliche Resultate ergaben sich bei einem Gemisch aus diesem unter Zusatz von Na-Fettsäurealkylolamidsulfobernsteinsäure-Halbestern (pH 5,2; $\bar{y}$ +0,83; s 0,56). Der positive Wert der mittleren Abweichung $\bar{y}$ zeigt, daß nach Aufbringen dieser Prüfsubstanzen ein gewisser Schutz gegen die weitere Alkalibelastung im BURCKHARDT II-Test bestand. In der zweiten Versuchsreihe mit 22 Probanden, bei der das Waschmittel nach 1-minütigem Einreiben und einer Einwirkungszeit von 10 Minuten vor Beginn des Alkaliresistenztests abgewaschen und die Testregion getrocknet wurde, lag ebenfalls das Gemisch aus n-Dodecylbenzolsulfonat-Natrium und Laurylsulfat-Natrium (pH ?; $\bar{y}$ -1,39; s 0,53) an der Spitze der Irritationswirkung der geprüften Tenside. Es folgten dann das reine Laurylsulfat-Natrium (pH 6,9; $\bar{y}$ -1,11; s 0,37), das n-Dodecylbenzolsulfonat-Natrium (pH 9,5; $\bar{y}$ -0,98; s 0,54) und das Laurylsulfonat-Natrium (pH 9,3; $\bar{y}$ -0,89; s 0,49), alle mit etwa gleicher Reizstärke. Auch in dieser Testserie lag das langkettige saure Na-Kokosalkoholdiglykoläthersulfat (pH 5,5; $\bar{y}$ -0,16; s 0,47) und das Gemisch aus diesem und Na-Fettsäurealkylolamid-Sulfobernsteinsäurehalbestern (pH 5,2; $\bar{y}$ -0,02; s 0,39) mit

seiner geringen Irritationswirkung sehr günstig, wenn sich auch keine positiven Mittelwerte ergaben. Bei Berechnung der Vertrauensgrenzen allerdings ergab sich für das Kokosalkoholdiglykoläthersulfat ein Bereich von $-0,37 (\bar{y}_I)$ bis $+0,05 (\bar{y}_F)$ und für das Gemisch ein Bereich von $-0,19 (\bar{y}_I)$ bis $+0,15 (\bar{y}_F)$. In die dritte Versuchsreihe mit 91 Probanden wurden zwei weitere Tenside, ein Laurinsäure-Sulfobernsteinsäurehalbester-Produkt mit 2 Äthylenoxyd-Gruppen und ein Gemisch aus diesem und Na-Alkylsulfonat, einbezogen. Dagegen wurde das Gemisch aus n-Dodecylbenzolsulfonat- und Laurylsulfat-Natrium nicht mehr getestet. Die pH-Werte der zu prüfenden Substanzen wurden in dieser Serie dem physiologischen Haut-pH weitgehend angepaßt. Die waschaktiven Substanzen wurden wie in Test II nach 1-minutigem Einreiben und einer Einwirkungszeit von 10 Minuten vor Beginn des BURCKHARDT II-Tests abgewaschen und die Testregion getrocknet. Die stärkste Irritationswirkung zeigte das Na-Laurylsulfat (pH ca. 6,8; $\bar{y} -1,13$; s 0,92). Ähnlich hoch lagen das n-Dodecylbenzolsulfonat-Natrium (pH 6,4 - 8,0; $\bar{y} -1,00$; s 0,84) und das Na-Laurylsulfonat (pH 6,7 - 7,7; $\bar{y} -0,78$; s 0,82), doch bestand zwischen diesem und dem Na-Laurylsulfat ein signifikanter Unterschied. Bedeutend weniger hautreizend war das Na-Kokosalkoholdiglykoläthersulfat (pH ca. 6,6; $\bar{y} -0,45$; s 0,79). Es folgten das Gemisch aus diesem und Na-Fettsäurealkylolamidsulfobernsteinsäurehalbester (pH ca. 6,4; $\bar{y} -0,37$; s 0,79), das Laurinsäure-Sulfobernsteinsäurehalbester-Produkt mit 2 Äthylenoxyd-Gruppen (pH ca. 6,4; $\bar{y} -0,21$; s 0,78) und das Gemisch aus diesem und einem Na-Alkylsulfonat (pH ca. 6,1; $\bar{y} -0,07$; s 0,68). Ein signifikanter Unterschied bestand zwischen dem Na-Kokosalkoholdiglykoläthersulfat einerseits und dem Laurinsäure-Sulfobernsteinsäure-Produkt und dem Gemisch aus diesem unter Zusatz eines Alkylsulfonats andererseits, ebenso ein Unterschied zwischen letzterer Prüfsubstanz und dem Gemisch aus Kokosalkoholdiglykoläthersulfat und Fettsäurealkylolamidsulfobernsteinsäurehalbester. Zusammenfassend fallen die günstigen Irritationswerte in Test I auf, was darauf zurückzuführen ist, daß durch die Tensideinwirkung die physiologischen Puffersubstanzen der Haut ebenso wie das Hautfett aus den tieferen Cutisschichten zwar herausgelöst, jedoch nicht von der Hautoberfläche durch einen Spülprozess entfernt werden und daher im Gegensatz zu Test II und III bei dem nachfolgenden Alkaliresistenztest wirksam werden. Die Folge der entsprechenden Tenside in Test II und III zeigt trotz zum Teil beträchtlicher pH-Wertänderungen eine auffallende Ähnlichkeit mit der ersten Versuchsreihe, die Irritationswerte selbst liegen jedoch bedeutend höher. Sehr ungünstige Werte zeigte das Gemisch aus n-Dodecylbenzolsulfonat-Natrium und Laurylsulfat-Natrium in den Versuchsreihen I und II. Als Erklärung für die ungünstige Wirkung wäre die starke Entfettungskraft chemisch einfach gebauter Sulfat- und Sulfonat-Produkte in Kombination mit der Reizwirkung des aromatischen Rings im n-Dodecylbenzolsulfonat anzuführen. Die in ihrer Irritationsstärke etwas später folgenden kurz-

kettigen Laurylsulfat-, n-Dodecylbenzolsulfonat- und Laurylsulfonat-Produkte lagen in sämtlichen Versuchsreihen relativ dicht beieinander. Wenn sich auch beim Vergleich der vom Verfasser ermittelten Werte kein signifikanter Unterschied feststellen ließ, so kann daraus doch nicht auf eine Gleichheit in der Wirkungsstärke der drei Tenside geschlossen werden. Sehr günstige Werte zeigten das langkettige Na-Kokosalkoholdiglykoläthersulfat und das noch mildere Gemisch aus diesem und Na-Fettsäurealkylolamidsulfobernsteinsäure-Halbester. Diese beiden waschaktiven Substanzen bewirkten in der ersten Versuchsserie in der das Tensid während des Alkaliresistenz-Vergleichstests auf der Haut verblieb, sogar eine Abschwächung der Alkalibelastung der Haut im BURCKHARDT II-Test. Die geringste Hautirritation ließen das Laurinsäure-Sulfobernsteinsäureprodukt und das Gemisch aus diesem und einem Na-Alkylsulfonat erkennen.

Ein Vergleich der Resultate aus den drei Versuchsreihen mit den Ergebnissen einiger naheliegender Arbeiten schließt sich an: SCHNEIDER, HOFFMANN und HATTON (1954)⁺ fanden in Waschversuchen die Alkylsulfonat-Produkte als am wenigsten reizend. Es folgten dann die Alkylsulfat- und mit der stärksten Reizwirkung die Alkylarylsulfonat-Produkte. Die natürlichen Waschversuche von PEUKERT (1950)⁺⁺ ergaben folgende aufsteigende Reihe der Hautirritation: Na-Alkylsulfonat, Alkylbenzolsulfonat, Alkylsulfat-Ergebnisse, die sich mit den Resultaten aus Test III decken. Ein gleiches Ergebnis zeigten auch die Waschversuche von KUCHINKA (1950)⁺⁺⁺, bei denen Fettalkoholsulfate vom Typ Gardinol in ihrer Verträglichkeit etwas ungünstiger lagen als Mersolat-D, ein Alkylsulfonat. Die geringere Reizwirkung eines Alkylarylsulfonats gegenüber dem Alkylsulfat Teepol ergab die epikutane Testung von BLOCH, ELINK und SCHUURMANN (1957)⁺⁺⁺⁺. Zum selben Resultat kam MEINICKE (1960)⁺⁺⁺⁺⁺ mit handelsüblichen Alkylsulfat- und Alkylarylsulfonat-Produkten im Lappchen-

-
- ⁺ SCHNEIDER, W., H. HOFFMANN und R. HATTON: Über die Hautreizwirkung von Waschpulvern.
Zschr. Z. f. Haut- u. Geschl. krh. 16, 196 ff (1954)
- ⁺⁺ PEUKERT, L.: Hautverträglichkeit von Waschrohstoffen und Waschpulvern.
Zschr. Fette, Seifen 52, 416 f (1950)
- ⁺⁺⁺ KUCHINKA, R.: Tylose als Hautschutzmittel bei synthetischen Wasch- und Netzstoffen.
Zschr. Seifen, Öle, Fette, Wachse 76, 29 f (1950)
- ⁺⁺⁺⁺ BLOCH, N., ELINK und SCHUURMANN, in "Die Wirkung von Waschmitteln auf die Haut".
Herausgeg. v. STÜPEL, H. und A. SZAKALL, Heidelberg (A. Hüthig-Verlag) 1957 S. 170 f
- ⁺⁺⁺⁺⁺ MEINICKE, K.: Über die Reizwirkung oberflächenaktiver Stoffe auf die Haut. Zschr. Arch. f. Derm. u. Syph. 211, 373 ff (1960)

test. Dieser Autor (1960)⁺ untersuchte auch die unterschiedliche Reizwirkung dieser Substanzen auf das Kaninchenauge mit dem gleichen Ergebnis bei den 5 und 10%igen Lösungen der Stoffe. HOFFMANN (1963)⁺⁺ stellte die im Gegensatz zu Alkyläthersulfat- und Alkylsulfat-Produkten, speziell dem Kokosfettalkoholsulfat, auffallend geringe Reizwirkung der Sulfobernsteinsäure-Produkte im Kaninchenaugen-Test heraus. WILMSMANN (1963)⁺⁺⁺ berichtet über Waschmitteluntersuchungen mit einem modifizierten Saccharase-Hemmverfahren, die in guter Übereinstimmung mit den schon vorliegenden Ergebnissen und den Ergebnissen der drei Versuchsreihen des Verfassers stehen. Nach sinkender Hemmwertzahl, d. h. geringerwerdender Hautreizung geordnet, ergab sich folgende Reihe: Na-Dodecylbenzolsulfonat, Na-Laurylsulfat, Na-Lauryldiglykoläthersulfat, Kokosalkohol-Sulfobernsteinsäurehalbester. Eine von WILMSMANN (1963)⁺⁺ weiterentwickelte Saccharase-Bestimmungsmethode, die einen Vergleich der Reizwerte im Läppchen- und Kaninchenaugen-Test ermöglicht, zeigt eine entsprechende Folge mit abnehmender Reizwirkung: Na-Dodecylbenzolsulfonat, Na-Hexadecylsulfonat, Na-Laurylsulfat, Na-Lauryldiglykoläthersulfat, Na-Lauryldiglykoläthersulfat mit 1,5 % eines speziellen Sulfobernsteinsäurehalbesters, spezieller Sulfobernsteinsäurehalbester. Eine ähnliche Reihe sinkender Hautwirksamkeit erhielt WILMSMANN (1963) nach dem von AALBERS (1963)⁺⁺⁺⁺ modifizierten Kaninchenaugen-Test bei einem Gemisch aus Na-Lauryldiglykoläthersulfat und dem Monoäthanolaminsalz eines Alkylarylsulfonats, Na-Laurylsulfat und Na-Lauryldiglykoläthersulfat. So fallen trotz oder gerade wegen der Unterschiedlichkeit der von den Autoren angewandten Untersuchungsmethoden die im wesentlichen übereinstimmenden Ergebnisse der Tensiduntersuchungen auf, obgleich oftmals die Konzentrationen, die pH-Werte und die genauere Zusammensetzung einzelner Tenside von Autor zu Autor schwanken.

-
- ⁺ MEINICKE, K.: Über die Reizwirkung oberflächenaktiver Stoffe auf das Kaninchenauge.
Zschr. Fette, Seifen 62, 108 (1960)
- ⁺⁺ HOFFMANN, H.: Über Derivate der SB-Halbester als Detergentien mit milder Hautwirkung.
Zschr. Fette, Seifen 65, 749 ff (1963)
- ⁺⁺⁺ WILMSMANN, H.: Die Hemmung der Saccharase-Aktivität als Maß für die physiologische Verträglichkeit anionaktiver Tenside.
Zschr. Fette, Seifen 65, 958 ff (1963)
- ⁺⁺⁺⁺ WILMSMANN, H.: Die Hemmung der Saccharase-Aktivität als Maß für die physiologische Verträglichkeit anionaktiver Tenside.
Zschr. Fette, Seifen 65, 958 ff (1963)
- ⁺⁺⁺⁺⁺ AALBERS, G.: Persönliche Mitteilungen von --, Chemy, Bodegraven/
Holland in Zschr. Fette, Seifen 65, 962 (1963)

ZUSAMMENFASSUNG

Nach einem allgemeinen Überblick über die Wirkungen der Tenside auf die menschliche Haut werden die Ergebnisse einiger naheliegender Arbeiten auf dem Gebiet der Waschmitteltestung referiert. Die Testung der Prüfsubstanzen des Verfassers ergab in der ersten Versuchsreihe an 35 Probanden, bei denen das Waschmittel während des BURCKHARDT'schen Alkaliresistenztests auf der Haut verblieb, folgende nach sinkender Hautirritation geordnete Reihe:

Gemisch aus n-Dodecylbenzolsulfonat-Na und Laurylsulfat-Na;
Na-Laurylsulfat, n-Dodecylbenzolsulfonat-Na und Na-Laurylsulfonat;
Na-Kokosalkoholdiglykoläthersulfat und Gemisch aus diesem und Na-Fettsäurealkylolamid-Sulfobernsteinsäurehalbester.

Die zweite Versuchsserie an 22 Probanden, bei denen das Waschmittel vor Beginn des Alkaliresistenztests abgewaschen und die Testregion tupfend getrocknet wurde, führte zu der gleichen Reihenfolge der Tenside. In der dritten Versuchsreihe wurde statt des Gemisches aus n-Dodecylbenzolsulfonat-Na und Laurylsulfat-Na ein Laurinsäure-Sulfobernsteinsäurehalbester-Produkt mit 2 Äthylenoxyd-Gruppen und ein Gemisch aus diesem und einem Na-Alkylsulfonat getestet. Die pH-Werte der Prüfsubstanzen dieser Testserie wurden dem physiologischen Haut-pH weitgehend angeglichen. Die waschaktiven Substanzen wurden wie in Test II vor Beginn des BURCKHARDT II-Tests abgewaschen und die Testregion tupfend getrocknet. Es ergab sich nach sinkender Hautirritation geordnet folgende Reihe:

Na-Laurylsulfat,
n-Dodecylbenzolsulfonat-Na,
Na-Laurylsulfonat,
Na-Kokosalkoholdiglykoläthersulfat,
Gemisch aus diesem und Na-Fettsäurealkylolamid-Sulfobernsteinsäurehalbester,
Laurinsäure-Sulfobernsteinsäurehalbester mit 2 Äthylenoxyd-Gruppen,
Gemisch aus diesem und einem Na-Alkylsulfonat.

Ein Vergleich der drei Versuchsreihen zeigt die starke Irritationswirkung der kurzkettigen Sulfat- und Sulfonat-Produkte. Eine mittlere Reizwirkung ergab das Kokosalkoholdiglykoläthersulfat. Als relativ mild erweisen sich die Sulfobernsteinsäurehalbester-Produkte. Beim Vergleich mit einigen naheliegenden Arbeiten über Waschmitteltestung zeigt sich eine gute Übereinstimmung in den Untersuchungsergebnissen.

Herrn Professor Dr. Dr. S. BORELLI danke ich
aufrichtig für die Zuweisung des Themas, sei-
ne freundliche Unterstützung bei der Durchfüh-
rung der Versuche sowie Abfassung der Arbeit.

LITERATURNACHWEIS

- AALBERS, G.: Persönliche Mitteilung von ---,
Chemny, Bodegraven/Holland
in Zschr. Fette, Seifen 65, 962 (1963)
- ADAMEK, H. und D. HAMPEL:
Zur Frage der Hautverträglichkeit neuartiger
Waschmittel.
Zschr. Z. f. Hyg. u. Infektionskrh. 131, 618 f
(1950)
- BETTLEY, F. R.: Der Einfluß von Detergentien und oberflächen-
aktiven Stoffen auf die Hautpermeabilität.
Zschr. Brit. J. Derm. 77, 98 ff (1965)
- BLAICH, W.: Grenzflächenaktive Stoffe in Medizin und Kos-
metik.
Zschr. Fette, Seifen 63, 625 (1961)
- BLOCH, N., ELINK und SCHUURMANN, in
"Die Wirkung von Waschmitteln auf die Haut".
Herausgeg. v. STÜPEL, H. u. A. SZAKALL,
Heidelberg (A. Hüthig-Verlag) 1957, S. 170 f
- BUCKUP, H. und A. SZAKALL:
Verteilung und Zusammensetzung der Hornschicht-
lipide unter physiologischen Bedingungen und
bei Ölakne.
Zschr. Berufsderm. 4, 13 (1956)
- EMERY, B. E. und L. D. EDWARDS:
Die Pharmakologie von Seifen; III. Die Reizwir-
kung von Natriumalkylsulfat auf menschliche Haut.
Zschr. J. Amer. Pharmac. Assoc. 29, 254 (1940)
- GEIGY, A. G.: Documenta Geigy, wissenschaftliche Tabellen.
6. Auflage, Basel/Schweiz 1962
Seite 170 ff, Formel 616 und 616
- GÖTTE, E.: Die Eigenschaften der Salze primärer unverzweig-
ter Alkylsulfate und ihrer Lösungen im Hinblick
auf ihren technischen Einsatz.
Zschr. Fette, Seifen 56, 674 f (1954)

- GÖTTE, K.: Der Einfluß von Kolloidelektrolyten auf die Quellung isolierter Epidermis.
Zschr. Kolloid-Z. 117, 42 ff (1950)
- HOFFMANN, H.: Über Derivate der SB-Halbeste als Detergentien mit milder Hautwirkung.
Zschr. Fette, Seifen 65, 749 ff (1963)
- JACOBI, O.: Physiologische Reaktion der Haut und ihre Beeinflussung durch Seifen.
Zschr. Hautarzt 2, 111 f (1951)
- JACOBI, O.: Neue Erkenntnisse über die hygroskopischen Eigenschaften und die Benetzbarkeit der Keratinsubstanz.
Kolloid-Z. 114, 102 f (1949)
- JÄGER, R.: Die Methode der Lebendgerbung zur Bekämpfung der gewerblichen Hautschäden.
Zschr. Forsch. u. Fortschr. 12, 438 (1936)
- JÄGER, R.: in "Die Wirkung von Waschmitteln auf die Haut", herausgeg. v. STÜPEL, H. u. A. SZAKALL, Heidelberg (A. Hüthig-Verlag) 1957, S. 142 f
- JÄGER, R. und F.: Die rauhe Haut.
Zschr. Hippokrates 8, 449 (1937)
- KLEINE-NATROP, H. E.: Der Einfluß des Waschens auf die Benetzbarkeit der Haut.
Zschr. Fette, Seifen 62, 842 (1960)
- KRÖPER, H.: Über das Verhalten der Lösungen von Seifen und Netzmitteln an halbdurchlässigen Membranen.
Zschr. Fette, Seifen 44, 300 f (1937)
- KUCHINKA, R.: Tylose als Hautschutzmittel bei synthetischen Wasch- und Netzstoffen.
Zschr. Seifen, Öle, Fette, Wachse 76, 29 f (1950)
- LAMMERS, T.: Biologische Wirkung oberflächenaktiver Stoffe in Zahnpasten.
Zschr. Fette, Seifen 63, 629 (1961)

- LAUBE, F.: Die Veränderung des pH, der Alkaliresistenz, der Alkali- und Säureneutralisation der Haut nach verschiedenen Reinigungsbädern.
Inaugural-Dissertation Zürich (1955)
- LAURSEN, R. S., H. EFFERSØE, A. VIDEBAEK und K. IVERSEN: Die Wirkung der Waschung mit Seifen verschiedener Zusammensetzung und mit neutralen Netzmitteln auf den Lipid-Spiegel der Haut der Hände.
Zschr. Acta Dermato-Venereologica 39, 39 (1959)
- MEINICKE, K.: Über die Reizwirkung oberflächenaktiver Stoffe auf die Haut.
Zschr. Arch. f. Derm. u. Syph. 211, 373 ff (1960)
- MEINICKE, K.: Über die Reizwirkung oberflächenaktiver Stoffe auf das Kaninchenauge.
Zschr. Fette, Seifen 62, 108 (1960)
- MEMMESHEIMER, A.: Die H-Ionenkonzentration der Hautoberfläche.
Zschr. Klin. Wochschr. 3, 2102 (1924)
- PEUKERT, L.: Hautverträglichkeit von Waschrohstoffen und Waschpulvern.
Zschr. Fette, Seifen 52, 416 f (1950)
- ROSSNER, F.: in Seifen-Industrie-Kalender
herausgeg. v. Heller, H. Berlin-Bielefeld
Delius-Verlag 1950, Band 53, Seite 91
- RUF, H.: Hautwaschmittel und deren Wirkung.
Zschr. Parf. u. Kosm. 37, 306 (1956)
- SASS, CH.: Neue Waschrohstoffe und Alkylolamide in flüssigen Produkten.
Zschr. Seifen, Öle, Fette, Wachse 89, 855 (1963)
- SCHIRREN, C. G.: Vergleichende pH-Messungen an der Hautoberfläche mit einer Chinhydron- und einer Glaselektrodenkette.
Zschr. Arch. f. Derm. u. Syph. 197, 73 ff (1953)
- SCHNEIDER, W.: Hautschädigung durch Seifen und Waschmittel.
Zschr. Fette, Seifen 55, 310 (1953)

SCHNEIDER, W. und D. HARTZ:

Zur Prüfung der Waschwirkung von Waschmittelrohstoffen und ihres Einflusses auf die Alkalinisationsfähigkeit der menschlichen Haut.

Zschr. Derm. Woschr. 142, 730 ff (1960)

SCHNEIDER, W., H. HOFFMANN und R. HATTON:

Über die Hauteizwirkung von Waschpulvern.

Zschr. Z. f. Haut- u. Geschl. Krh. 16, 193 ff (1954)

SCHOLZ, J.:

Augenverträglichkeit kosmetischer Waschmittel.

Zschr. Ästh. Medizin 12, 345 ff (1963)

SCHULZ, K. H.:

in Dermatologie und Venerologie,

herausgeg. v. GOTTRON, H. A. und W.

SCHÖNFELD; 1. Auflage, Stuttgart (G. Thieme-Verlag) 1963, Band V/1, Seite 579 ff.

SCHULZ, K. H. und G. ROSE:

Untersuchungen über die Reizwirkung von Fettsäuren und Alkylsulfaten definierter Kettenlänge auf die menschliche Haut.

Zschr. Arch. f. klin. u. exp. Derm. 205, 254 ff (1957)

SPIER, H. W. und G. PASCHER:

Zur analytischen und funktionellen Physiologie der Hautoberfläche.

Zschr. Hautarzt 55, 60 (1956)

STÜPEL, H.:

Hautreaktion und Hautschutz mit synthetischen Wasch- und Reinigungsmitteln.

Zschr. Chemiker-Zeitg. 77, 756 (1953)

STÜPEL, H. und A. SZAKALL:

Die Wirkung von Waschmitteln auf die Haut.

Heidelberg (A. Hüthig-Verlag) 1957, S. 142 ff

SZAKALL, A. und K. H. SCHULZ:

Die Permeation von Fettalkoholsulfaten und Natriumseifen definierter Kettenlänge (C_8 - C_{18}) in die intakte menschliche Haut, ihr Zusammenhang mit den Reizwirkungen.

Zschr. Fette, Seifen 62, 174 (1960)

TRONNIER, H. und BUSSIUS:

Hautschutzmittelpfprüfung unter besonderer Berücksichtigung der Testung von betrieblich verwendbaren Waschmitteln.

Zschr. Berufsderm. 7, 274 ff (1959)

TRONNIER, H. und H. BUSSIUS:

Experimentelle Untersuchungen zur Frage der Quellung und Austrocknung der menschlichen Haut nach Anwendung von Waschmitteln.

Zschr. Fette, Seifen 62, 424 ff (1960)

TRONNIER, H. und H. BUSSIUS:

Über die Zusammenhänge zwischen dem pH-Wert der Haut und ihrer Alkalineneutralisationsfähigkeit.

Zschr. Z. f. Haut- u. Geschl. krh. 6, 178 (1961)

WERDELMANN, B.:

Untersuchungen zur Hautwirksamkeit moderner Körperreinigungsmittel: Pufferkapazität und Hautreaktion.

Zschr. Berufsderm. 6, 250 ff (1958)

WILMSMANN, H.:

Die Hemmung der Saccharase-Aktivität als Maß für die physiologische Verträglichkeit anionaktiver Tenside.

Zschr. Fette, Seifen 65, 958 ff (1963)

LEBENS LAUF

Am 24. Dezember 1939 wurde ich als Sohn des Zahnarztes Dr. Anton Heber in Landsberg am Lech, Bayern geboren. Nach vier Jahren Volksschule in Landsberg besuchte ich von September 1950 bis Juli 1959 das Humanistische Gymnasium bei St. Stephan in Augsburg und erhielt dort im Juli 1959 das Zeugnis der Reife. Im Wintersemester 1959/60 begann ich an der Universität München das Studium der Zahnheilkunde. Im April 1962 legte ich die zahnärztliche Vorprüfung, im Februar 1965 das Staatsexamen ab. Die Approbation als Zahnarzt erhielt ich in München am 8. März 1965. Seit Juli 1965 bin ich als Assistent tätig.

